

50280

# ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

---

SECTIO SCIENTIARUM NATURALIUM: PARS CHEMICA ET PHYSICA

CURANT: V. BRÜCKNER, P. FRÖHLICH, Á. KISS, K. SZÉLL  
ET Z. SZABÓ



## ACTA CHEMICA ET PHYSICA

TOMUS II.  
FASC. 4.

S Z E G E D , 1 9 4 8 .

---

EDIDIT  
UNIVERSITAS SZEGEDIENSIS

A SZEGEDI.  
**TUDOMÁNYEGYETEM KÖZLEMÉNYEI**

---

A TERMÉSZETTUDOMÁNYI SZAKOSZTÁLY KÉMIAI ÉS FIZIKAI KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTIK: BRUCKNER GYÖZÖ, FRÖHLICH PÁL, KISS ÁRPÁD, SZÉLL KÁLMÁN ÉS SZABÓ ZOLTÁN

**A C T A**  
**CHEMICA ET PHYSICA**

II. KÖTET

4. FÜZET

S Z E G E D, 1 9 4 8.

---

KIADJA:

A SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

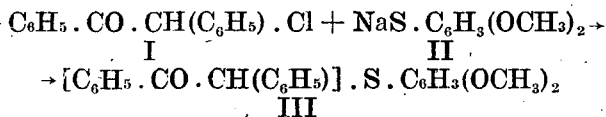
Felelős szerkesztő: Dr. Kiss Árpád

## Versuche zur Oximierung des 3,4-Dimethoxy-Phenyl-Desyl-Sulfids.

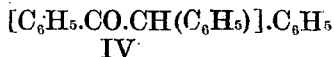
ELEMÉR VINKLER und † KAMILL AUTHÉRIED.

(Eingegangen am 22. März 1943.)

In einer früheren Mitteilung (1) haben wir festgestellt, dass das Oximieren der substituierten Phenacyl-phenyl-sulfide — im Sinne der *Meisenheimer'schen* Regel — zu *anti*-Phenyl-oximen führt. Auf Grund gewisser Erfahrungen über die abstossende Wirkung voluminöser Substituenten auf das Oximhydroxyl (2) hofften wir ein *syn*-Phenyl-oxim durch Einführung von einem Phenylrest in die der oximierte Carbonylgruppe benachbarte Methylengruppe zu erreichen. Daher bauten wir aus Desylchlorid I (3) und 3,4-Dimethoxy-thiophenol-Natrium II die Verbindung III ( $\omega$ -3,4-Dimethoxy-phenyl-thio( $\omega$ -phenyl)-aceto-phenon, oder kürzer: 3,4-Dimethoxy-phenyl-desyl-sulfid) auf.

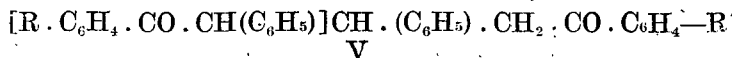


Verschiedene Oximierungsversuche an unserer Verbindung versagten aber völlig. Wendeten wir eine energische Einwirkung an, (4) wie es *Köhler* (5) beim — hinsichtlich der Lage der Carbonylgruppe analog strukturierten —  $\omega$ ,  $\omega$ -Diphenyl-acetophenon IV



mit Erfolg vorgenommen hat, so erfolgte eine Spaltung der Thioätherbindung unter Bildung von Tetramethoxydiphenyldisulfid.

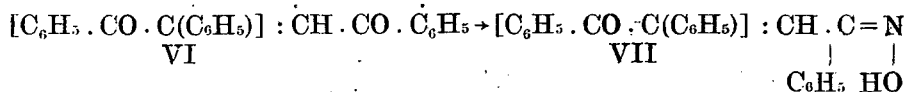
Inzwischen erschien eine Abhandlung von *W. Diltthey* und *W. Schneider-Windmüller* über „Reaktionsträge Carbonylgruppen“ (6), in welcher die Autoren verschiedene Reaktionen der Carbonylgruppen von 1,2,3,5-Tetraphenylpentandion-(1,5)-Abkömmlingen V untersuchten.



Sie fanden, dass bereits bei der Stammsubstanz (R und R' = H), in welcher die Lage der einen Carbonylgruppe mit der Lage der Carbonylgruppe unserer Verbindung III übereinstimmt, diese Carbonylgruppe der Oximierung nicht zugänglich ist.

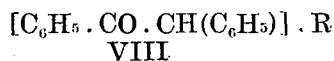
Eine gewissermassen hier anzugliedernde, doch wegen der Doppelbindung etwas weiter stehende Analogie besteht im Verhal-

ten des *cis*-Phenyl-dibenzoyl-äthylens (7) VI,



welches auch nur an der relativ unbehinderten Carbonylgruppe oximiert werden konnte VII.

Im allgemeinen können wir also behaupten, dass Carbonylgruppen in der Einbauunsart VIII



angesichts der Oximierung schwer behindert sind, wenn sie auch in gewissen Fällen ( $\omega, \omega$ -Diphenyl-acetophenon) durch energische Einwirkung der Oximierung zugänglich waren.

### Versuche.

$\omega$ -(3,4-Dimethoxy-phenyl-thio)- $\omega$ -phenyl-acetophenon. III. Eine Lösung von 0,12 g Natrium in 6 ccm abs. Alkohol wurde mit 0,85 g 3,4-Dimethoxy-thiophenol (8) versetzt. Nach 10 Minuten fällten wir das Mercaptid in Form weisser Krystalle durch ratenweise Zugabe von etwa 20 ccm abs. Aether aus, filtrierten es schnell und wuschen es mit abs. Aether. Das so gewonnene Mercaptid gaben wir zu einer Lösung von 1,1 g Desylchlorid (3) in 7 ccm abs. Alkohol. Nach viertelständigen Schütteln erstarrte das Reaktionsgemisch zu einem Krystallbrei, worauf nach Zusatz von wenig Alkohol noch eine Weile geschüttelt wurde. Nachher fügten wir langsam das mehrfache Volum Wasser hinzu, um das Ausscheiden des Produktes zu vervollständigen. Ausbeute an Rohprodukt 1,6 g (92% d. Th.). Zur Analyse krystallisierte man aus Benzol. Feine, schwachgelbe Nadeln vom Schmp. 103°.

4,408 mg Subst.: 11,653 mg CO<sub>2</sub>, 2,190 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>S (364,44) Ber. C 72,50 H 5,53 Gef. C 72,10 H 5,56

**Oximierungsversuche.** a) Zu einer Aufschlammung von 1,1 g Keton (III) und 0,63 g salzsaurem Hydroxylamin gab man die konz. wässrige Lösung von 0,36 g Natronlauge. Nach 5-tägigem Stehen konnte das unveränderte Keton isoliert werden. b) Zu einer Lösung von 1,1 g Keton in 10 ccm siedendem Alkohol wurden 0,9 g fein gepulvertem Bariumcarbonats und 0,63 g salzsaures Hydroxylamin zugefügt. Nach 4 stündigem Kochen konnte nur die unveränderte Ausgangsverbindung isoliert werden. c) Zu einer alkoholischen Lösung von 1 Mol. Keton gab man 3 Mol. salzsaures Hydroxylamin und 9 Mol. Kalilauge (in wenig Wasser gelöst). Man kochte eine Stunde, neutralisierte mit Kohlensäure unter Eiskühlung. Durch Zusatz von vielem Wasser fiel ein dunkles Öl aus. Dieses wurde in Aether aufgenommen, die Aether-Lösung getrocknet, eingedampft und das zurückgebliebene Öl aus wenig Alkohol krystallisiert. Nach wiederholtem Krystallisieren aus Alkohol erwies sich die gewonnene Verbindung vom Schmp. 87–89°, als (3,3',4,4'-Tetrameithoxy)-diphenyl-disulfid. (Misch-Schmp.).

4,585 mg Subst.: 9,532 mg CO<sub>2</sub>, 2,300 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (338,42) Ber. C 56,78 H 5,36 Gef. C 56,70 H 5,61

Die Mikroanalysen wurden von Frl. Dr. M. Kovács-Oskolás durchgeführt. Es sei ihr auch an dieser Stelle gedankt.

*Schrifttum.*

1. E. Vinkler u. †K. Autheried: Acta chem. physik. Univ. Szeged 2 (1948), 50.
2. W. Hückel u. M. Sachs: Chem. Zentralbl. 1932, II. 339.
3. G. Schroeter: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 42, (1909), 2348.
4. S. Versuchsteil.
5. F. P. Kohler: Chem. Zentralbl. 1906, II. 1061.
6. W. Dilthey u. W. Schneider-Windmüller: J. prakt. Chem. (2) 159 (1942), 273. ff.
7. A. H. Blatt: Chem. Zentralbl. 1939, I. 617.
8. K. Fries, H. Koch u. H. Stückenbrock: Liebigs Ann. Chem. 468 (1928), 173.

Contribution from the Experimental Physical Institute of the University of Szeged.  
Director: Prof. PAUL FRÖHLICH.

## The Dependence of the Emission of Gelatineous Dyestuffs on the Ground Concentration.

by P Ször (Szeged, Hungary).

(Received 4. XI. 1948.)

*Introduction.*

It is well known that the optical properties of gelatineous dyestuffs depend also on the method of preparation (1). Therefore P. Fröhlich and P. Ször (2) carried out investigations in order to know the dependence of absorption on ground concentration. They discovered that this plays an important part from the point of view of absorption, because the absorption coefficient of rigid gelatineous dyestuff is independent of its thickness and concentration, but depends on ground concentration alone.

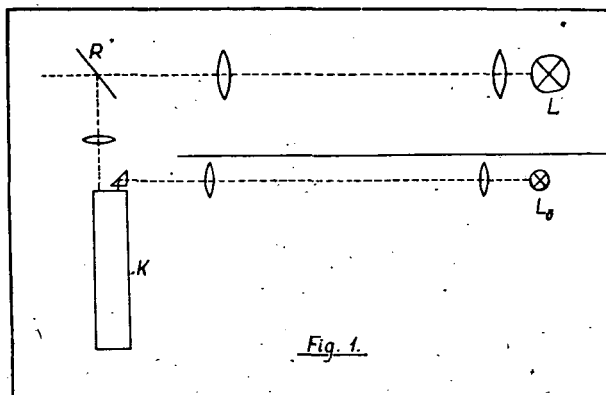
In this paper I have investigated the influence of ground concentration on the emission of rigid gelatineous dyestuffs. I carried out my researches chiefly on natrium fluorescein. The gelatine plates painted with natrium fluorescein have no measurable phosphorescence emission, therefore I could only examine fluorescence.

*Experimental.*

The measurements were carried out by means of the following arrangement. (Fig. 1.) The arrangement consisted of a light source (L) and a spectral photometer (König—Martens). The plate to be investigated was placed before the light so that the plane of plate and the beam of light formed an angle of  $45^\circ$ . The photometer (K) was placed perpendicularly in the direction of the beam of light. The fluorescence emission was focussed on to the photometer by means of a lens. The plate was put into a blackened metal holder to avoid the dissipation of light from the plate.

The intensity of emission was measured by comparing it with the intensity of a tungsten-filament lamp (36 W, 12 V), (L), the spectral energy dis-

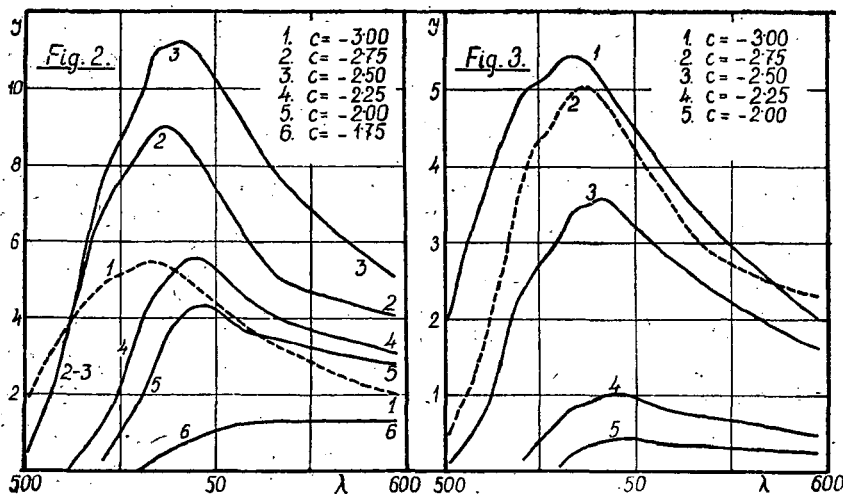
tribution of which was determined by a photoelectric cell. The intensity of fluorescence emission is given in an arbitrary unit because the measurements were relative.



### Results.

a) The dependence of emission on concentration.

In order to decide the influence of concentration on emission I prepared a number of gelatine plates with natrium fluorescein each having the same thickness (0.15 mm) and different concentrations. The emission of gelatine plates of different concentrations are to be seen in Fig. 2.



The maxima of emission bands are shifting towards longer wavelengths with an increasing concentration. The maximal value increases at first, but soon decreases. Consequently there is an optimal concentration. The same results have been found by P. Fröhlich and H. Mischung (3) with respect to the phosphorescence emission referring to unit concentration then the bands are to be found one under the other according to concentration. (Fig 3.)

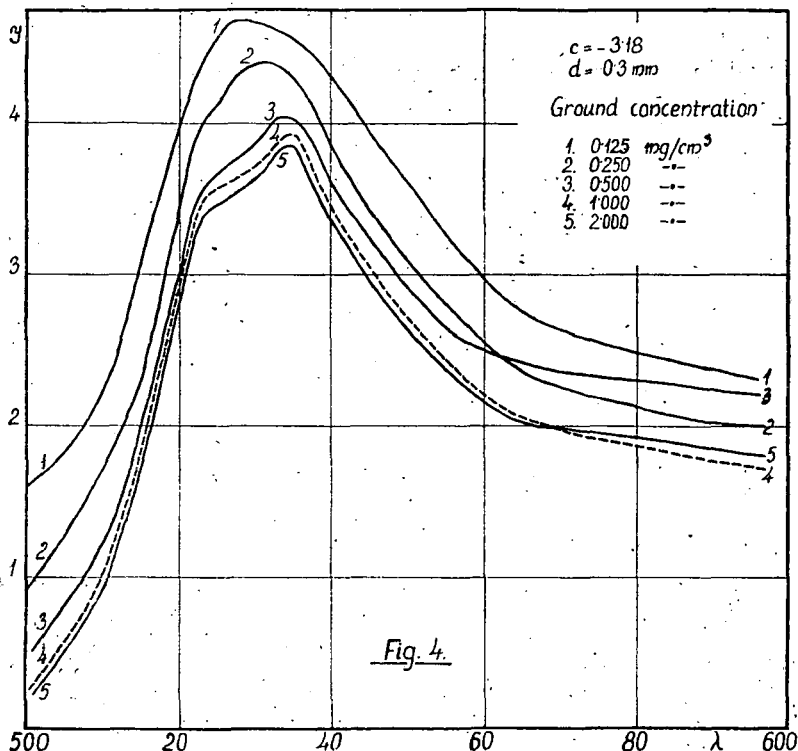
Consequently, on one hand the increase of concentration shifts

the maximum towards the longer wavelengths and on the other hand lessens the maximal value of emission referring to unit concentration.

**b) Ground concentration.**

In order to decide the influence of ground concentration on the emission I prepared a number of gelatine plates of similar thickness ( $d = 0.3$  mm) and concentration ( $c = 3.18$ ) but the ground concentration was altered.

The bands of emission (Fig. 4.) are to be found one under the other according to the increase of concentration, while the maxima



shift themselves towards the long waves. The shifting of maxima towards the long waves and the diminishing of the bands show — as has already been seen — the increasing of concentration. Consequently the influence of the increase of ground concentration is just the same on the gelatinous dyestuff plate, as the increase of concentration. Similar results were found by P. Fröhlich and P. Ször when measuring the absorption.

**c) The case of similar ground concentrations and different final concentrations.**

In order to clear up the role of ground concentration I prepared a number of plates, each of which had the same ground concentration. In this case the position of emission bands as well as that of the maxima did not change inside the limit of error.

**d) The emission of other dyestuffs.**

I have also investigated the connection between emission and ground concentration in other dyestuffs. In the case of acridingelb and eosin w. gelblich I discovered that ground concentration plays an important role. I also examined the phosphorescence band of eosin w. gelblich and found that the ground concentration had the same influence on it as on the fluorescence band.

Consequently these results confirm the important role of ground concentration.

#### *Summary.*

1. The emission maxima of gelatine dyestuffs are shifting according to the increase of concentration towards the long waves.
2. There is an optimal concentration, but the emission bands calculated in unit concentration are to be found one under the other.
3. The ground concentration has an influence on emission as well as on absorption.

#### *Explanation of results.*

P. Fröhling and P. Ször explained the important role of ground concentration by assuming that the associated ions or ion groups are unchanged in very diluted solutions when the watery solution becomes a rigid gelatine solution. The absorption is determined by the associated condition.

But we can suppose that the emission is determined by the absorption. Therefore the emission is also determined by the associated condition. In this case the ground concentration has also to influence the emission. This was proved by the result of measurements.

Consequently the experiments referring to ground concentration with respect to absorption and emission confirmed the important role of ground concentration. But this does not prove that the results up till now are not correct, because till now the ground concentration was neglected. These results, however, prove that care must be taken when preparing the gelatine dyestuff.

If we want to investigate the properties of gelatine dyestuff in different concentrations as being the function of concentration, then the ground concentrations (that is the ground concentration of the solution used for preparing gelatine plates) must be in such a proportion as the final concentrations will be.

In addition, these researches show that plates of different thickness cannot be compared, because concentrations of solutions used for the preparation of gelatine plates, i. e. the ground concentration, on account of the method of preparation are not in such a proportion as the final concentrations. E. g. if a plate is prepared of a  $c = -2,50$  and of a  $d = 0,1$  mm and one of a  $c = -3,00$  and of a  $d = 0,3$  mm, as  $20 \text{ cm}^3$  solution will be needed for preparation of both plates, then the ground concentration will be  $0,16 \text{ mg/cm}^3$ , because by the first plate the  $20 \text{ cm}^3$  solution must contain  $3,0 \text{ mg}$  dyestuff; while the ground concentration of the second plate must be  $0,15 \text{ mg/cm}^3$ , because the  $20 \text{ cm}^3$  solution must contain  $3,0 \text{ mg}$  dyestuff. The proportion of final concentrations is  $10^{-2,5} : 10^{-3,0} = 3,16:1,00$ ; while the proportion of ground concentrations is  $0,16:0,15$ .

One can also conclude when comparing plates of similar concentration and different thickness that deviation must be found.



The deviations must be of such a kind as if the plates of greater thickness would behave as if of greater concentration.

Therefore, finally, it is concluded that only gelatine plates of similar thickness can be compared. In this case the proportion of ground concentrations is the same as the proportion of final concentrations. Yet this circumstance has been taken into account up till now, because it was noticed that the results of measurements were not reproductive in other cases.

Further the properties of gelatine dyestuff plates may be influenced by the time and temperature of drying, as on one hand the associated condition can be changed till complete dryness is reached, on the other hand the temperature may have an influence. These researches are in progress.

\* \* \*

The paper was prepared in the Experimental Physical Institute of the University of Szeged. I wish to express my thanks to Prof. Paul Fröhlich for his kind help.

#### References.

1. P. Fröhlich: Math. Term. Tud. Ért. 47. (1930) 79
- H. Mischung: Math. Term. Tud. Ért. 57. (1938) 209, Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged, 6. (1938) 251.
- H. Mischung: Math. Term. Tud. Ért. 59. (1940) 860, Kolloid. Z. 94. (1941) 153.
- L. Gombay: Math. Term. Tud. Ért. 58. (1939) 338, Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged, 7. (1939) 102.
2. P. Fröhlich u. P. Ször: Acta Chem. Phys. Univ. Szeged, 2. (1948) 61.
3. P. Fröhlich u. H. Mischung: Math. Term. Tud. Ért. 58. (1939) 927, Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged, 7. (1939) 93.

---

Contribution from the Experimental Physical Institute of the University of Szeged.  
Director: Prof PAUL FRÖHLICH

---

## The Orientation of Molecules in Gelatineous Dyestuffs as the Cause of Preexcitation.

by P. FRÖHLICH and L. SZALAY (Szeged, Hungary).

(Received 5. XI. 1948.)

#### Introduction.

P. Fröhlich and Z. Gyulai (1) discovered that the gelatineous dyestuffs have a more intensive phosphorescence emission when they are formerly illuminated by an exciting light of great intensity. They ascertained this phenomenon in the following way. They illuminated a small part of the preparation by an exciting light of great intensity until it was saturated. After stopping the excitation when the phosphorescence emission ceased they excited the whole plate by an exciting light of moderate intensity. The spot

illuminated formerly phosphoresced more intensively than its surroundings. This preexcited state of the preparation remained for a notable time.

Recently detailed researches were carried out referring to the effect of preexcitation by L. Szalay (2). Using a simple method Szalay measured the variation of preexcitation with the temperature. These researches led to the discovery of a new effect called negative preexcitation. He investigated the influence of higher temperatures on the preexcitation and found that from a temperature of  $4^{\circ}\text{C}$  the effect of preexcitation is decreasing with an increasing temperature in the case of rhodulin orange N. At a temperature of  $28^{\circ}\text{C}$  he could not notice any effect. By further increasing of temperature an interesting change could be ascertained in the state of gelatinous plate: the preexcited small spot had a weaker phosphorescence emission than its surroundings. This effect was called negative preexcitation. These results show that the excitation by an intensive light may cause two kinds of change in dyestuffs at different temperatures. On one hand the preexcitation may cause a greater emissivity and on the other hand it may cause a smaller emissivity.

This peculiar behaviour of the dyestuff was not explained in a satisfactory manner. The positive preexcitation is due to the greater absorptivity according to Mischung's investigations, who found an increasing absorptivity during the excitation (3). This explanation, however, does not interpret the mechanism of the phenomenon, because we ought to know what is the cause of the greater absorptivity. But even if we accept this explanation it is not suitable for the interpretation of negative preexcitation, because H. Mischung did not find a decreasing of absorptivity in one case. Therefore L. Szalay made an attempt to explain the negative preexcitation in another way supporting L. Gombay's investigations. (2)

Taking these considerations into account we conclude that neither the positive preexcitation nor the negative had been explained in a satisfactory and uniform manner. An observation in connection with our recent researches referring to the behaviour of dyestuffs in rotating magnetic field (4) which showed that molecules when they have come to an ordered state keep their condition for a considerable time, and the results of G. N. Lewis and his co-workers — which we shall discuss particularly later — suggested a possibility of an explanation of preexcitation. In this paper we shall give this explanation and its experimental support.

#### *The orientation of molecules in dyestuffs.*

G. N. Lewis and T. T. Magel (5) investigated the attainment of maximum phosphorescence of fluorescein in boric acid glass. The noticeable slow approach to saturation at high intensities of exciting light suggested to them that some molecules are harder to bring into the phosphorescent state than others. They supposed that the molecules differ only in their orientation with respect to a beam of light. Those molecules whose optical axes lie near the plane that is normal to the beam of light are readily excited while those molecules whose axes are parallel to the beam have very small probability of excitation. This is not important in the case

of molecules which are randomly oriented in all directions. If the molecules are called in the phosphorescent state P molecules then the slow approach to saturation may be explained in the following way. The molecules whose axes lie near the plane that is normal to the beam of light may readily be converted into P molecules even with moderate illumination. But those molecules whose axes lie parallel to the beam would only be excited at much higher intensities.

It was also shown that the molecules in a phosphorescent state have a main optical axis for absorption in the same direction as that of the molecules in the ground state. After illumination the orientation effect entirely disappeared. Later they found that the orientation effect persists in dark until the solvent is melted (6). This has been found in the case of crystal violet. The permanent orientation effect has been studied further by G. N. Lewis and J. Bigeleisen (7). They ascertained the optical axes of different dyestuffs and found two groups of molecules. There are cases in which the molecules illuminated by polarized light show a maximum of absorption with a light which has a polarization parallel to that of the exciting light. When this is the case they speak of a normal orientation effect. There are other cases in which the maximum absorption is found when the direction of polarization of exciting and measuring light are perpendicular. This is called an abnormal orientation effect. They have tried to point out the abnormal orientation effect with unpolarized light, and they found orientation effect by viewing at right angles to the exciting beam.

They also found that some dyestuffs although so similar in structure, show different orientation effects, being normal in one case and abnormal in another. Therefore slight changes in structure may cause a change in the orientation effect. This result is a very important one from the point of view of our investigations.

### *Experimental.*

The apparatus used for investigating the preexcitation effect was constructed according to L. Szalay (2) excepting that the source of light was a 5000 watt tungsten-filament lamp. The intensity of phosphorescence emission of preexcited surface with that of the not preexcited one was compared by using an absorbing wedge filter. The preexcitation effect was characterized by the rate of moving of wedge in mm-s (given in N) when the phosphorescence emission of the preexcited surface seemed as weak as that of the surroundings on viewing it through the wedge.

In our experiments the exciting light was polarized by a nicol prism. The duration of preexcitation was also ten minutes in every case. For weakening the preexciting light we used a glass plate covered with fine lampblack.

The gelatine plates were prepared according to P. Fröhlich (8).

### *Results.*

#### *1. Positive preexcitation.*

We carried out the following experiments with polarized light on rhodulin orange N. The thickness of the plate was 0.1 mm.

First we preexcited the gelatine plate with a vertically polarized light of great intensity. After 10 minutes the opening of the

phosphoroscope was covered and the intensity of exciting light was weakened. Then the cover was removed from the opening of the phosphoroscope and the excitation began with polarized light having the same plane of polarization as before. After 5 minutes we compared the intensities of the two halves of phosphorescing round spot by means of the wedge filter. The rate of moving of wedge ( $N_1$ ) is shown in the first line of Table 1. This procedure was carried out at each concentration. The results are shown in Fig. 1. The 1. curve shows the concentration dependence of preexcitation. There is an optimal concentration agreeing with that found previously by us (1,2).

Table 1.

conc.	-1,75	-2,00	-2,25	-2,50	-3,00	-3,50
$N_1$	11,50	15,70	21,30	12,40	7,10	3,20
$N_2$	9,50	10,40	10,70	6,20	2,20	0,80
$N_1/N_2$	1,2	1,4	2,0	2,0	3,2	4,0

Then we took another plate cut from the same preparation. This was also irradiated with a vertically polarized light of great intensity for 10 minutes. After preexcitation we excited the plate — removing the metal screen — with a horizontally polarized light of moderate intensity. So the plane of polarization of preexciting and exciting light were perpendicular. The effect of preexcitation was smaller in this case, as is to be seen from the second line of Table 1. where the numbers ( $N_2$ ) mean the rate of moving of wedge belonging to different concentrations. The concentration dependence is shown very clearly on the 2. curve of Fig. 1. This curve also has a maximum at a concentration of -2,25, but this maximum is not so selective as in the former case. We shall discuss the difference between the two curves later.

## 2. Negative preexcitation.

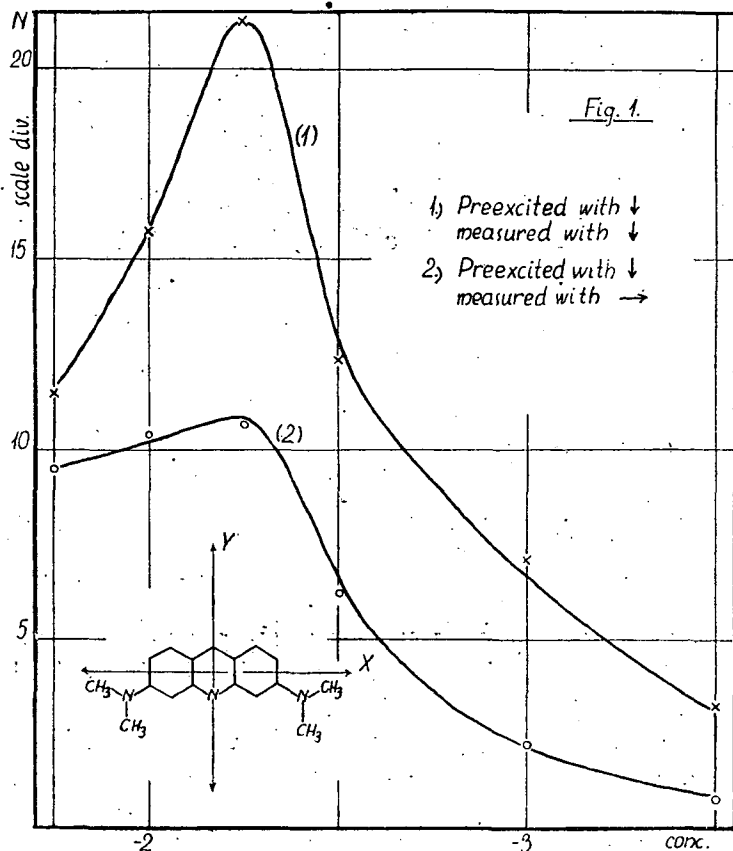
The intensity of the negative preexcitation effect increases when temperature is increased. At a temperature of about 50° C the intensity reaches its maximum (2), and from this temperature it decreases. Therefore we carried out our investigations at a temperature of 50° C. When we irradiated the gelatine plate with a polarized light of moderate intensity after the preexcitation with light polarized in the same plane, we found a negative preexcitation, just as it had been found previously (2). But if the planes of preexciting and exciting light were perpendicular the differences between the phosphorescence emission of the two halves of plate were smaller after the removing of the metal screen. The duration of preexcitation and that of the excitation with a light of moderate intensity were the same as in the case of positive preexcitation. As the results are also similar we do not give detailed results.

We have to notice an interesting fact referring to the negative preexcitation. Our first attempts at measuring the negative preexcitation showed that the negative preexcitation does not exist even at a temperature of 50° C in every case. The existence of the negative preexcitation depends on the rate of weakening of the

intensity of exciting light. The rate of weakening of the intensity of exciting light means

$$A = \frac{\text{intensity of measuring light}}{\text{intensity of preexciting light}}$$

If  $A < 2$  we could not notice the existence of the negative preexcitation. The value of  $A$ , however, could not be taken as great as we desire. When it is too great we cannot measure the effect because of the small intensity of measuring light. Further investigations are in progress to ascertain the possibility of preexcitation in connection with the rate of weakening of exciting light.

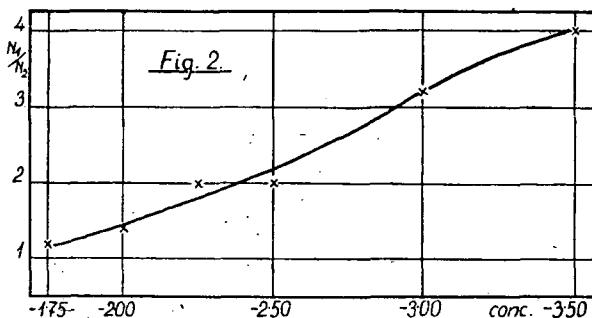


#### Discussion.

The cause of the positive preexcitation is the increasing of absorption during the illumination according to H. Mischung (3). On account of the greater absorptivity, the preexcited part of the gelatine plate takes up more energy, therefore the intensity of emission is greater too. The increasing of absorptivity may be explained by assuming the orientation of molecules according to G. N. Lewis and his coworkers (5). As we have mentioned before, if the excitation is carried out with polarized light, the absorption measured with polarized light has a maximum when the planes of polarization of preexciting light and that of the measuring light

are parallel. Since the positive preexcitation effect is greater, according to our measurements, when the planes of polarization of preexciting and measuring light are parallel, there is no doubt that we have to consider the permanent orientation of molecules as the cause of preexcitation. Naturally, supposing an orientation of high degree, it would be also possible to ascertain a negative preexcitation instead of a positive one, when the planes of preexciting and measuring light are perpendicular. In this case the preexcited part of the plate would have a smaller emission than its surroundings. This phenomenon, however, has not been found. This may be explained by supposing an orientation of smaller degree, and by the deorientation effect of the measuring light itself.

The rate of orientation of molecules may be expressed as a quotient of  $N_1/N_2$ , where  $N_1$  means the rate of moving of wedge filter when the planes of polarization of preexciting and measuring light are parallel and  $N_2$  the rate of moving of wedge when they are perpendicular. The number  $N_1/N_2$  is not identical with the orientation ratio  $a/b$  used by G. N. Lewis and J. Bigeleisen. The rate of orientation depends on the concentration. We calculated the values of  $N_1/N_2$  from the data shown in Table 1. The



results are found in the third line of Table 1. The connection between the rate of orientation and concentration is shown in Fig. 2. As we see, the rate of orientation is increasing when concentration is decreased. Apparently, this may be explained by the mutual effect of the neighbouring molecules. If the concentration is smaller, there is a greater distance between the neighbouring molecules, therefore they do not disturb each other.

As the rate of orientation is greater at smaller concentrations, it is a very surprising fact at first sight that we found an optimal concentration from the point of view of preexcitation. Since the rate of orientation is greater when concentration is smaller the effect of preexcitation would be also increasing when concentration is being decreased. But if the rate of orientation is increasing it means at the same time, that we need less energy for achievement of the state of orientation. As the intensity of measuring light was the same at each concentration, consequently it might have a greater deorientation effect at smaller concentrations. This deorientation effect also explains why L. Szalay did not find a negative preexcitation at small concentrations.

An explanation of the negative preexcitation supporting the measurements of absorption was not possible, because — as we mentioned above — H. Mischung did not find any decreasing of absorption during the excitation. G. N. Lewis and J. Bigeleisen, however, found that in some cases (investigations were carried out in the case of Wurster's blue) an abnormal orientation may be found. This abnormal orientation means that the absorption has a maximum when the planes of polarization of exciting and measuring light are perpendicular. There is no doubt according to our measurements that the abnormal orientation of molecules is responsible for the negative preexcitation. If the temperature is raised the orientation effect changes: at a temperature of e. g.  $15^{\circ}\text{C}$  the orientation is normal, and at a temperature of e. g.  $50^{\circ}\text{C}$  it is abnormal. In the latter case the preexcitation is negative. The discovery of the negative preexcitation is the first experience which has shown that both normal and abnormal orientation may occur in the same dyestuff under different circumstances. According to the investigations carried out up till now this ascertainment is not surprising. As we mentioned above G. N. Lewis and J. Bigeleisen (7) have pointed out that some dyestuffs which have a very similar structure, show different orientation effects; being normal in one case and abnormal in another. We assume that an isomer form of dyestuff is produced by the intensive illumination at such temperatures where the preexcitation is negative. This isomer form shows an abnormal orientation effect. G. N. Lewis, T. T. Magel and D. Lipkin (6) have found an evidence of an isomeric condition of crystal violet ion produced by illumination in rigid media. Possibly a similar phenomenon is responsible for the negative preexcitation, according to the statement above mentioned. Naturally we need further investigations to have a full description of this phenomenon.

Recent investigations of L. Szalay (2) showed that the negative preexcitation also has a maximum, but the maximum of the negative effect is at a greater concentration than that of the positive. The shifting of the concentration optimum towards the great concentrations may also be explained. We found that the existence of the negative preexcitation is influenced to a high degree by the rate of weakening of preexciting light. When  $A < 2$  we could not notice the negative preexcitation. The existence of the positive preexcitation also depends on the rate of weakening of intensity of preexciting light, but the value of  $A$  may be smaller than in the case of negative preexcitation. If we do not find any preexcitation effect this means that a deorientation was caused by the moderate measuring light. Our investigations show that the deorientation needs more energy in the case of normal orientation than in the case of abnormal orientation. But if this statement is valid, it has also to be valid for the achievement of oriented condition. In the case of normal orientation we need more energy to orientate the molecules. Therefore the optimal concentration will be found at smaller concentrations. The energy which is necessary to orientate the molecules in the case of abnormal orientation is smaller. Therefore the optimal concentration will be found at greater concentration, because the disturbing effect of the neighbouring molecules is smaller in this case.

The rate of orientation ( $N_1/N_2$ ) is increasing when concentration is diminishing. In spite of this fact smaller energy is necessary for orientation in the case of abnormal orientation where the optimal concentration is to be found at greater concentrations. This is clear when we suppose that in the case of the positive preexcitation the molecules of dyestuff are oriented in X direction, and in the case of the negative preexcitation in Y direction. (Fig. 1.)

#### Summary.

The preexcitation effect of gelatinous dystuffs has been studied theoretically and experimentally. The experiments were made with rigid gelatinous solution of rhodulin orange N. Both preexciting and measuring light were polarized. If the planes of polarization of preexciting and that of measuring light were perpendicular the effect was smaller. This was found for both positive and negative preexcitation. All the phenomena of positive and negative preexcitation have been explained by assuming the orientation of molecules. A new expression was used for describing the rate of orientation. It has been shown that the rate of orientation is increasing when concentration is diminished. It has been noticed that both normal and abnormal orientation may occur in the same dyestuff under different circumstances which has never been observed at all till now.

#### References.

1. P. Fröhlich and Z. Gyulai: Z. Physik. 104. (1937) 549.
2. L. Szalay: Acta Chem. Phys. Univ. Szeged. 2. (1948) 6.
3. H. Mischung: Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged. 6. (1938), Math. Term. Tud. Ért. 47. (1938) 209.
4. P. Fröhlich, L. Szalay and P. Ször: Acta Chem. Phys. Univ. Szeged. 2. (1948) 96.
5. G. N. Lewis, T. T. Magel: J. Amer. Chem. Soc. 63. (1941) 3005.
6. G. N. Lewis, T. T. Magel and D. Lipkin: J. Amer. Chem. Soc. 64. (1942) 1774.
7. G. N. Lewis and J. Bigeleisen: J. Amer. Chem. Soc. 65. (1943) 520.
8. B. Fröhlich: Math. Term. Tud. Ért. 47. (1930) 79.



## The Excitation of Gelatineous Dyestuffs.

by L. SZALAY, Szeged, Hungary.

(Received 5. XI. 1948.)

### *Introduction.*

In connection with the problem of excitation of gelatineous dyestuffs researches have been carried out by H. Mischung (1). The investigations of P. Fröhlich and Z. Gyulai led to the discovery of the effect of preexcitation (2), which was investigated in detail by the author (3). These researches suggested a method of measuring the time of saturation which seemed to give valuable data referring to the behaviour of the molecules of dye.

Since the number of excitable molecules is relatively small in some dyes and the duration of the excited state comparatively long (e. g. several seconds by Rhodulin Orange), there should exist a state in which practically all the excitable molecules are in an excited condition (4). This means that in the case of a constant exciting light the intensity of emission is increasing during the excitation and reaches a maximum. When this maximum is reached the phosphor is in time saturated and there is no increase in the intensity of emission by further excitation.

### *Experimental.*

To measure the time of saturation I used the preexcitation effect (2, 3). If I excite the whole gelatine plate after the removing of the metal screen, by the intensive light used originally for preexcitation, there is also to be found a difference between the preexcited and not preexcited parts of the plate, but the difference soon disappears after the removing of screen. After a few seconds one cannot find any difference between the emission of the two parts. As I pre-excited the plate for five minutes, the preexcited part of the plate was in time saturated, therefore the intensity of emission was not increasing during a further excitation. So the time of saturation is identical with that of the disappearance of intensity difference. I illuminated the plate by means of a 1000 watt tungsten-filament lamp so that a phosphorescing round spot was to be seen in the Becquerel phosphoroscope. One half of the spot was covered by a screen during the preexcitation. After the removing of the screen a sharp line parted the preexcited half of the spot from the other. I measured the time of disappearance of this line. This is the time of saturation.

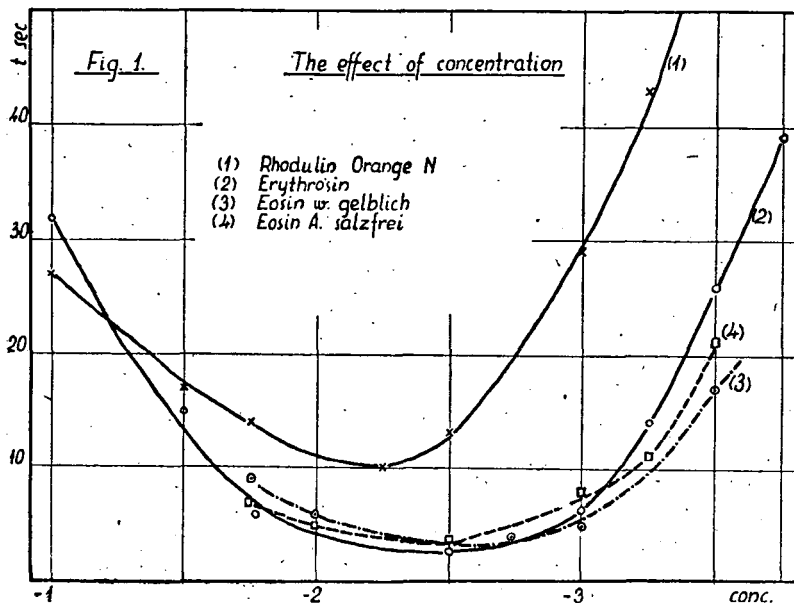
The experimental arrangement was the same as before (2). The disks of the phosphoroscope had four openings of  $22,5^\circ$ . The angle of the openings of the disk placed between the source of light and the gelatine plate could be varied from  $0^\circ$  to  $22,5^\circ$ . Therefore it could be used as a sector disk with variable openings, by means of which I was able to regulate the amount of energy falling upon the plate in the unit of time. As the angles of the openings of the other disk were not variable, the measurements did not happen in each case at the same moment of decay of phosphorescence emission. This slight change in the time of decay has no influence on the accuracy of the measurements.

I used gelatine plates of 0,1 mm thickness which were prepared according to P. Fröhlich (5). The concentrations are given in logarithmic ones.

### Results.

#### 1. Concentration dependence.

I investigated rigid gelatineous solutions of rhodulin orange N, erythrosin, eosin w. gelblich, and eosin A. salzfrei to know the influence of concentration on the time of saturation. I found that the time of saturation depends on concentration at a high rate. There is an optimal concentration, from which the time of saturation is increasing towards both the smaller and greater concentrations. Fig. 1. shows



that this optimal concentration is in the case of rhodulin orange N, erythrosin, eosin w. gelblich and eosin A. salzfrei at the concentrations of  $-2,25$ ,  $-2,40$ ,  $-2,75$  and  $-2,50$  respectively.

The time of saturation — according to the results referring to Lenard-phosphors — is longer when the decay is slow (6). The decay of gelatineous dyestuffs — especially in the case of eosin A. salzfrei — was investigated in detail by S. Benkő (7) at a wavelength of  $558 \text{ m}\mu$ . Benkő ascertained that the decay is slower when the concentration is increased. According to P. Fröhlich (8) the emission spectrum of eosin A. salzfrei has a selective maximum at the wavelength of  $558 \text{ m}\mu$ . As Benkő had to measure with wide slit his results may refer to the whole band. If the behaviour of this band is similar to that of the whole spectrum we may establish that the statement referring to Lenard-phosphors is also valid for gelatineous dyestuffs.

From the point of view of decay Benkő did not find any optimal concentration. As Benkő's measurement referred to concentrations from  $-2,00$  to the smaller concentrations and the optimal concentration is near to the region of  $-2,00$  we may suppose that he did not find an optimal concentration because he had not investigated the decay at greater concentrations than

—2.00. If this is the case then the statement above mentioned is generally valid. But if there is no optimal concentration from the point of view of decay, the statement is valid only for smaller concentrations.

2. *Connection between the time of saturation and the total amount of emitted energy.*

The dependence of the emission on concentration and temperature was investigated at rigid gelatinous solutions of rhodulin orange by P. Fröhlich and H. Mischung (9). The emitted energy referring to the whole spectrum

$$F = \int_0^{\infty} I_{\lambda} d\lambda$$

where  $I_{\lambda}$  is the intensity at the wavelength  $\lambda$ . The values of the emitted energy  $F$  were measured at different concentrations. The given numbers are relative values of energy. As my measurements were carried out at a temperature of 28° C I calculated the emitted energy belonging to the temperature of 28° C from the results of P. Fröhlich and H. Mischung by interpolation. So I gained the numbers shown in the second line of Table 1. These show that the total amount of emitted energy  $F$  has an optimal concentration of —2.25. The third line shows the values of time of saturation belonging to different concentrations taken from Fig. 1.

Table 1.

conc.	—1,00	1,25	—1,50	—1,75	—2,00	—2,25	—2,50	—2,75	—3,00	—3,25	—3,50
F	46	56	70	81	88	97	89	67	46	30	16
t	27	22	17	14	11	10.5	13	19	27	43	71
F.t	124	123	119	113	99	102	116	127	114	129	114

If we multiply the values of  $F$  and those of time of saturation ( $t$ ) at each concentration we gain the same results within the greatest limit of error of 10.3%, taking the mean value of  $F.t$  into account. Taking into consideration the circumstances which vitiated the results (errors involved in measurements of  $F$  and  $t$  and in the interpolation) and the irregular scattering of the values of  $F.t$  we may establish that the products of emitted energy and the time of saturation are the same at each concentration.

3. *Connection between the time of saturation and the total amount of absorbed energy.*

The dependence of the absorption on concentration at rhodulin orange N was investigated by H. Mischung (1). She measured the absorption coefficients belonging to different concentrations. I calculated the total amount of absorbed energy from Mischung's absorption curves. The areas under the absorption curves ( $T$ ) mean relative values of absorbed energy. These values are shown in the second line of Table 2. The third line shows the values of time of saturation belonging to different concentrations. The products of absorbed energy ( $T$ ) and the time of saturation ( $t$ ) are found in the fourth line.

Table 2.

conc.	—2,00	—2,25	—2,50	—2,75	—3,00	—3,25
T	148,0	78,5	42,1	29,5	17,0	11,9
t	11,0	10,5	13,0	18,5	30,0	46,0
T.t	1628,0	824,0	54,7	54,5	51,0	54,7

As is to be seen the values of the products are the same in the region of the concentrations of  $-2,50$ — $-3,25$  within the greatest limit of error of 5,2%, but the deviation from the mean value is much greater at the greater concentrations. The concentration from which the product is not constant is identical with the optimal concentration found for the time of saturation ( $-2,25$ ). According to Mischung the Beer's law is valid only for greater concentrations than  $-2,25$ . Therefore my researches show that the product of absorbed energy and time of saturation is not constant at concentrations for which the Beer's law is valid.

4. *The dependence of time of saturation on the intensity of exciting light.*

I varied the intensity of exciting light by means of the disk supplied with variable openings as I mentioned before, then I measured the time of saturation using exciting lights of different intensities. I ascertained that in the case of similar concentrations and similar temperatures the time of saturation is greater when the angle of the openings of disk are smaller. The results are shown in Table 3. If I consider the intensity of light falling on the gelatine plate through an angle of  $1^\circ$  as a unit then the data of opening of the sector mean relative intensities of exciting light in the first line of Table 3.

Table 3.

angle of opening in grad.	1	2	3	4	5	10
t	140	69	47	35	28	14
N	140	138	141	140	140	140

If I multiply these values with the correspondent times of saturations (t) I receive a constant number (N). These numbers are shown in the third line. This means that the dyestuff had to take up the same energy in each case. Therefore the existence of the state of saturation depends only on the energy used for saturation under the same conditions.

5. *The effect of frosting and heating on time of saturation.*

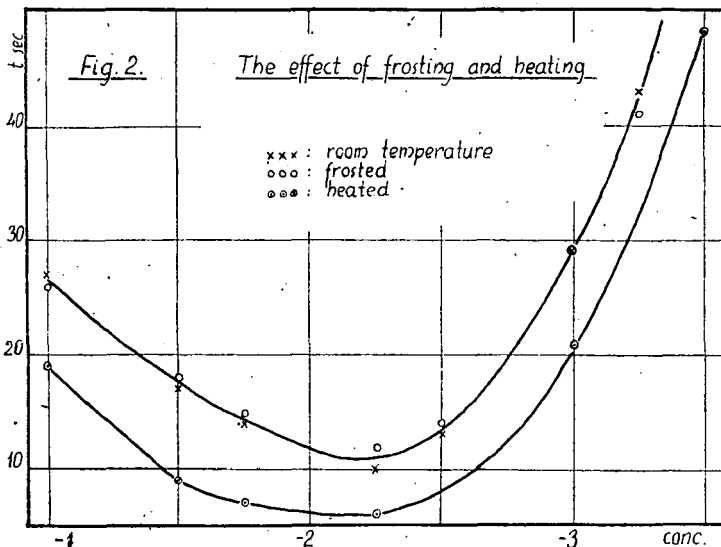
I cooled the gelatine plate by means of liquid air to a temperature of  $-190^\circ$  C and after 10 minutes I heated it to room temperature. Then I measured the time of saturation. The heating was carried out by using an exsiccator to avoid the condensation of vapour. The frosted plates behave as if they had always been kept at room temperature. This is to be seen from Fig. 2. where the upper curve is belonging both to frosted and unfrosted plate.

The effect of heating manifests itself in a decreased time of saturation. I put the plate into a space having a temperature of  $100^\circ$  C for 10 minutes. After taking out of the space and cooling to room temperature I measured the time of saturation. The results are also shown in Fig. 2. The lower curve represents that the values of times of saturation are smaller after heating.

A similar behaviour of gelatineous dyestuffs was found on other point of view. We know from Gombay's researches (10) that both frosted and heated plates lose their conductivity and after frosting they regain their conductivity but after heating they do not. The same phenomenon was ascertained by H. Mischung (1)

from the point of view of absorption and by P. Fröhlich and L. Gombay (11) from the point of view of polarization.

Recent results confirm the fact that the behaviour of gelatinous dyestuffs is irreversible towards high temperatures and reversible towards low temperatures. This means that the heating has an essential influence on the structure of phosphorcentres.



### *Conclusions.*

If I do not vary the angles of the openings of the sector disk the plate takes up the same energy during the same time. Therefore when I consider the energy falling on the plate in 1 sec as a unit, the times of saturation may be regarded as relative values of energy. According to these considerations the results referring to the connection between the time of saturation and the absorbed and emitted energy may be expressed in the following way. The connection between the time of saturation and the total amount of emitted energy show that more energy is necessary for saturation when the emissivity is smaller and less energy when it is greater. This is valid for each concentration. From the point of view of absorbed energy this statement is only valid for concentrations at which Beer's law is not valid, consequently for smaller concentrations.

These results may be explained in the following way. G. N. Lewis, D. Lipkin and T. T. Magel (12) discovered that the saturation in intensity may be explained by assuming the orientation of molecules. Later G. N. Lewis and D. Lipkin (13) pointed out a notable variation of the absorption with the direction of polarization studied with polarized light. Next year G. N. Lewis and J. Bigeleisen (14) carried out detailed investigations of the orientation effect. If I also suppose that the orientation effect is responsible for the time of saturation, the results may easily be explained. If the emissivity is small the orientation is hindered therefore the saturation needs more energy and when the emissivity is great the orientation is not hindered therefore the time of saturation — as well as the energy — is smaller. The absorptivity does not run

parallel with the emissivity excepting in the region of concentrations where Beer's law is not valid. Therefore the connection of time of saturation as well as the absorbed energy may also be explained, assuming the orientation of molecules. In the region of concentrations where Beer's law is valid the emissivity is hindered by concentration quenching.

The investigation of time of saturation in connection with the intensity of exciting light gave the result the saturation depends only on the energy falling on the plate under the same conditions. This ascertainment also supports the supposition of orientation of molecules.

The effect of frosting and heating show that the heated molecules are in a stabler state. (15)

#### *Summary.*

I investigated the time of saturation of gelatinous dyestuffs. The time of saturation depends on the concentration. There is an optimal concentration (e. g. —2,25 at rhodulin orange N). When the emissivity is smaller more energy is necessary for the saturation at each concentration. When the absorptivity is smaller more energy is necessary for the saturation at smaller concentrations where Beer's law is not valid. The behaviour of gelatinous dyestuffs is irreversible towards high temperatures and reversible towards low temperatures. The results are explained by assuming the orientation of molecules.

\* \* \*

This paper was prepared in the Experimental Physical Institute of the University of Szeged. I desire to express my sincere thanks to the director of the institute, prof. Dr. Paul Fröhlich for his constant encouragement.

#### *References.*

1. *H. Mischung*: Math. Term. Ért. 57. (1938) 209. Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged. 6. (1938) 251. Math. Term. Tud. Ért. 59. (1940) 860, Kolloid Z. 94. (1941) 153.
2. *P. Fröhlich and Z. Gyulai*: Z. Physik 104. (1937) 549.
3. *L. Szalay*: Acta Chem. Phys. Univ. Szeged. 2. (1948) 6.
4. *P. Pringsheim*: Fluorescenz und Phosphorescenz. 3. Aufl. 1928.
5. *P. Fröhlich*: Math. Term. Tud. Ért. 47. (1930) 79.
6. *P. Lenard*: Abh. 3. Stzger, Heidelb. Akad. Wiss. 1. 1909.
7. *S. Benkő*: Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged. 1 (1942) 81. Mat. Term. Tud. Ért. 61. (1942) 517.
8. *P. Fröhlich*: Acta Chem. Min. Phys. Szeged. 4. (1934) 1. Mat. Term. Tud. Ért. 52. (1935) 789.
9. *P. Fröhlich and H. Mischung*: Mat. Term. Tud. Ért. 58. (1939) 927. Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged. 7. (1939) 93.
10. *L. Gombay*: Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged. 7. (1939) 102. Mat. Term. Tud. Ért. 58 (1939) 338.
11. *P. Fröhlich and L. Gombay*: Math. Term. Tud. Ért. 59. (1940) 846. Kolloid Z. 94. (1941) 147.
12. *G. N. Lewis, D. Lipkin and T. T. Magel*: J. Amer. Chem. Soc. 63, (1941) 3005.
13. *G. N. Lewis and D. Lipkin*: J. Amer. Chem. Soc. 64. (1942) 2801.
14. *G. N. Lewis and J. Bigeleisen*: J. Amer. Chem. Soc. 65. (1943) 520.
15. *P. Fröhlich and L. Gombay*: Kolloid Z. 94. (1941) 147. Mat. Term. Tud. Ért. 59. (1940) 846.

## Über den lichtelektrischen Effekt der Gelatine-Farbstoffphosphore.

VON LAJOS GOMBAY.

(Eingegangen am. 8. XI. 1948.)

### 1. Einleitung.

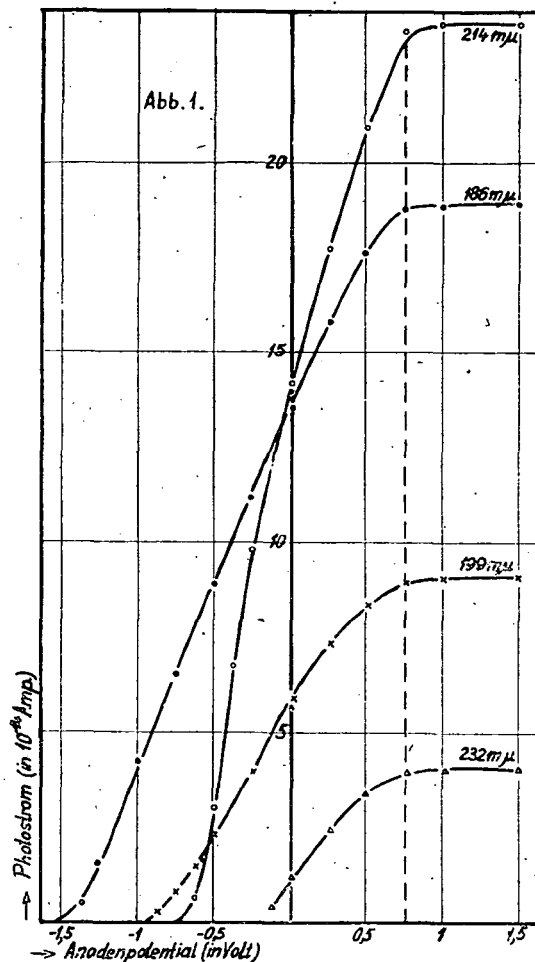
In einer früheren Arbeit (1) habe ich die Resultate meiner Untersuchungen über die lichtelektrische Elektronenemission, der Gelatine-Farbstoffphosphore schon veröffentlicht. Da bei diesen Untersuchungen nur unzerlegtes Licht gebraucht wurde, konnte ich keine Angabe über den monochromatischen Photoeffekt geben. Bei den jetzigen Untersuchungen wurde eine Funkenstrecke als Lichtquelle benutzt und das Licht mit einem einfachen Monochromator zerlegt. Mit einem Doppel-Monochromator konnte ich nicht arbeiten, da die lichtelektrischen Ströme zur genauen Messung zu schwach waren. Auch bei dem einfach zerlegten Licht musste ich ein sehr empfindliches Elektrometer (Lindemann) mit kleiner Kapazität benutzen. Das Elektrometer war mit dem Phosphor unmittelbar zusammengeschaltet, so dass man nur mit einer sehr kleinen Zusatzkapazität rechnen musste. Um die starke Polarisation des Phosphors — die bei dem im Vacuum entwässerten Gelatine-Farbstoffphosphor immer auftritt (2) — möglichst vermeiden zu können, wurde eine Phosphorschichtdicke von 0.001 mm angewandt. Der Phosphor wurde ebenso wie bei den vorherigen Arbeiten hergestellt (3). Seine Konzentration betrug  $10^{-1}$  gr Farbstoff (Rhodulin Orange N) pro  $\text{cm}^3$  trockene Gelatine. Die Stromstärke wurde aus der Aufladegeschwindigkeit des Elektrometers in der bekannten Weise berechnet.

### 2. Messergebnisse.

In Abb. 1. sind die Strom-Spannungskurven der lichtelektrischen Ströme bei verschiedenen Wellenlängen wiedergegeben. Die Versuchsanordnung war so eingerichtet, dass die Anode von Licht nicht getroffen wurde. So ergibt das kleinste Gegenpotential (mit Berücksichtigung des Kontaktpotentials), bei dem der Photostrom eben verschwindet, das Höchstpotential der von dem angewandten monochromatischen Licht ausgelösten Elektronen. Da ein Kontaktpotential zwischen Anode und Kathode immer auftritt (4), wenn das Austrittspotential der Anode und Kathode nicht gleich ist, muss man auch das Kontaktpotential bestimmen. Es ist am besten das Kontaktpotential mit der Methode zu bestimmen, bei der die Lage der Anode und Kathode ebenso ist, wie bei der Messung der lichtelektrischen Ströme und des Höchstpotentials. So habe ich das Kontaktpotential, das bei meinen Untersuchungen 0,75 Volt war, aus den Strom-Spannungskurven (Abb. 2.) ermittelt. Das Höchstpotential der Elektronen zeigt die dritte Reihe der Tabelle 1. bei verschiedenen Wellenlängen.

$\lambda$ (in $m\mu$ )	186	199	214	232	257
$\nu$ (in $10^{14} \text{ sec}^{-1}$ )	16,15	15,07	14	12,94	11,7
$V_m$ (in Volt)	2,35	1,75	1,5	1,0	0,5
$\Phi$ (in Volt)	4,32	4,47	4,2	4,35	4,32

$$\Phi_{\text{Mittel}} = 4,33$$



Um das Austrittspotential der Elektronen bestimmen zu können, schreiben wir die Einsteinsche Gleichung in der Form:

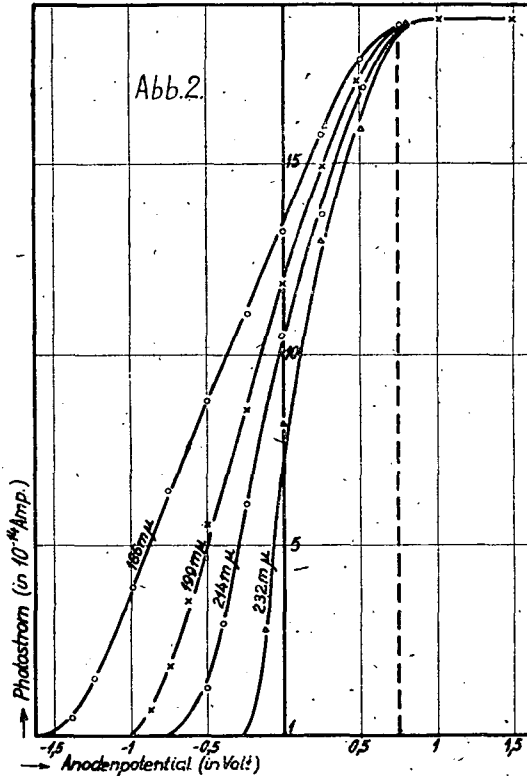
$$h\nu = e_0 V_m + e_0 \Phi \quad A.$$

wo  $h$  die Plancksche Konstante,  $\nu$  die Lichtfrequenz,  $e_0$  die Elementarladung,  $V_m$  das Höchstpotential des von der  $\nu$  Lichtfrequenz ausgelösten Elektrons, und  $\Phi$  das Austrittspotential bedeutet. Da  $V_m$  schon bekannt ist, können wir aus dieser Gleichung  $\Phi$  berechnen. Die Ergebnisse sind in der Reihe 4. der Tab. 1. angegeben. Es ist ersichtlich, dass ein Gelatine-Farbstoffphosphor ein ziemlich grosses Austrittspotential (4,33 Volt) hat, oder mit anderen Worten: ein

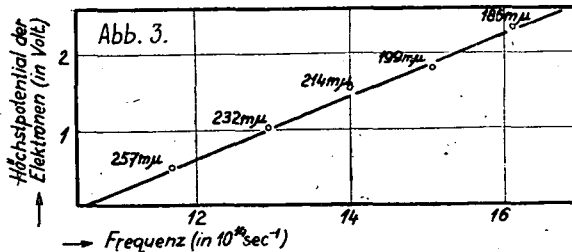


Gelatine-Farbstoffphosphor hat eine bedeutende Austrittsarbeit von 4,33 Elektronenvolt.

Um die einzelnen Strom-Spannungskurven bei verschiedenen Wellenlängen unter sich besser vergleichen zu können, habe ich die Kurven in gleiche Elektronenmengen umgerechnet; die Resultate sind in Abb. 2. sichtbar.



Aus der Gleichung A. ist es klar, dass das Höchstpotential der Elektronen als Funktion der Lichtfrequenz linear ist, was in Abb. 3. dargestellt ist. Wo diese Gerade die Frequenzaxe schneidet, ist  $V_m$  gleich Null. Mit kleineren Frequenzen bekommen



wir keine positive  $V_m$  Werte, d. h. der Schnittpunkt gibt uns die rote oder langwellige Grenze des lichtelektrischen Effekts:

$$\nu' = 0,55 \cdot 10^{14} \text{ sec}^{-1} \quad \text{oder} \quad \lambda' = 284 \text{ m}\mu$$

Wir können die langwellige Grenze auch mit anderen Methoden ermitteln. So können wir z. B. aus Gleichung A. den Schluss ziehen, dass ein Elektron die Phosphoroberfläche nur dann verlassen kann, wenn

$$h\nu \geq e_0 \Phi$$

Ist die Austrittsarbeit kleiner, als  $h\nu$ , dann verlässt das Elektron die Oberfläche mit einer positiven, von Null verschiedenen Eigengeschwindigkeit ( $V_m > 0$ ), ist aber  $h\nu = e_0 \Phi$ , dann muss  $V_m = 0$  sein, d. h. das Elektron verlässt die Oberfläche mit der Eigengeschwindigkeit Null. Die hierfür erforderliche Lichtfrequenz  $\nu'$  bezeichnet man als rote oder langwellige Grenze. In diesem Fall folgt aus Gleichung A.:

$$\nu' = \frac{e_0 \Phi}{h} \text{ oder } \lambda' = \frac{hc_0}{e_0 \Phi} = \frac{1235}{\Phi}$$

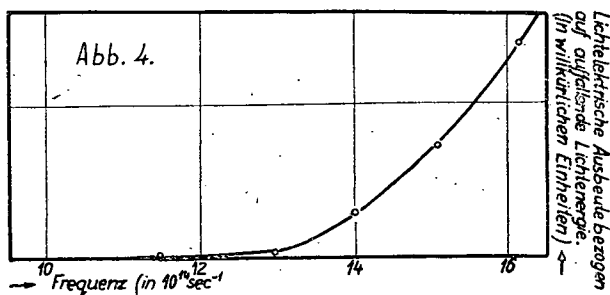
( $\lambda$  in  $m\mu$  und  $\Phi$  in Volt angegeben.)

Bei meinen Untersuchungen wurden die Werte  $\Phi = 4,33$  Volt und  $\lambda' = 285 m\mu$  erhalten.

Aus den Absorptionskurven (5) der Gelatine-Farbstoffphosphore kann man gut sehen, dass die langwellige Grenze des lichtelektrischen Effekts diejenige Wellenlänge ist, bei der der Absorptionskoeffizient sehr rasch zuzunehmen beginnt.

Aus der Neigung der Geraden in Abb. 3. kann man die Plancksche Konstante „ $h$ “ berechnen. Die Steigung der Geraden liefert einen etwas zu niedrigen „ $h$ “ Wert:  $h = 6,35 \cdot 10^{-27}$  erg sec. Das ist bei den undefinierten Verhältnissen der Gelatine-Farbstoffphosphore nicht überraschend.

Ich habe die relativen Lichtintensitäten der einzelnen Linien auch gemessen. So konnte ich die relative lichtelektrische Ausbeute — bezogen auf die auffallende Lichtenergie — berechnen. Die Ergebnisse sind in Abb. 4. eingetragen. Die Ausbeute von 280  $m\mu$  bis 250  $m\mu$  ist so klein,



dass ich diese quantitativ überhaupt nicht messen konnte. Von 250  $m\mu$  an ist sie zwar schon quantitativ gut messbar, aber einen bedeutend grösseren Wert nimmt sie erst nach 230  $m\mu$  auf, von wo an die Ausbeute rasch zunimmt.

### 3. Zusammenfassung.

Es wurde der lichtelektrische Effekt der Gelatine-Farbstoffphosphore bei dem zerlegten Licht untersucht. Die Resultate sind die folgenden:

Der Gelatine-Farbstoffphosphor hat eine Austrittsarbeit von 4,33 Elektronenvolt.

Die langwellige Grenze des lichtelektrischen Effekts ist:  $\lambda' = 285 \text{ m}\mu$ .

Die Ausbeute nimmt erst nach 230  $\text{m}\mu$  rasch zu.

Aus den Messergebnissen wurde  $h = 6,35 \cdot 10^{-27} \text{ erg sec}$  berechnet.

\* \* \*

Für die vielseitige Beihilfe und das ständige Interesse möchte ich auch an dieser Stelle dem Direktor des Instituts für Experimentalphysik der Universität Szeged Herrn Professor Pál Fröhlich weiterhin auch Herrn Professor R. W. Pohl herzlichst danken.

#### *Schrifttum.*

1. L. Gombay: Kolloid—Z. 101, (1942) 2.157.
2. L. Gombay: Kolloid—Z. 100, (1942) 3.350.
3. P. Fröhlich u. L. Gombay: Kolloid—Z. 94, (1941) 177.
4. Müller—Pouillet: Lehrbuch der Physik IV. 4. 172 u. 210.
5. H. Mischung: Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged 6. (1938) 2.

Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität.

Direktor: Prof. Dr. Á. Kiss.

## Zur Lichtabsorption der o-, m- und p- disubstituierten Benzolderivate.

### 1. Allgemeiner Teil.

Von: Á. Kiss.

(Eingegangen am 15. XI. 1948.)

#### *Einleitung.*

Die Extinktionskurven der o-, m- und p-disubstituierten Benzolderivate zeigen oft grosse und regelmässige Unterschiede (1). Da sich dabei auch schwer erklärbare Unregelmässigkeiten zeigen (1a), so wurde die systematische Untersuchung dieser Frage in Begriff genommen. Die vorliegende Arbeit gibt eine Übersicht derjenigen Effekte, welche bei der Interpretation der Versuchsergebnisse m. E. beachtet werden müssen. Die rechnerische Bearbeitung der Literaturdaten und des eigenen Versuchsmaterials wird in späteren Beiträgen gegeben.

#### *Komponenten des o-, m- und p-Effektes.*

Die auf die Ladungsverteilung der  $\pi$ -Elektronen des Benzols ausgeübte Wirkung der Substituenten wird als ihre induktive Wirkung bezeichnet (2), während die Beteiligung der  $\pi$ -Elektronen der Substituenten in der Mesomerie des Benzolringes als mesomerer, oder elektromerer Effekt gekennzeichnet wird (3). Die beiden Effekte wirken einander entgegen (4). Sie sind nicht additiver Art, sondern überlagern sich verwickelter Weise.

Die induktive Wirkung allein verursacht eine Verschiebung der Benzolbanden nach den langen Wellen und eine Zunahme der Extinktion. Die mesomere Wirkung verwischt allgemein die Schwingungsstruktur der Benzolbanden. Wenn der Anregungsmechanismus geändert wird, so entstehen neue Banden. Wegen der Ausbreitung des  $\pi$ -Elektronensystems und wegen der Resonanz und Überlagerung der vermehrten Anzahl von mesomeren Grenzformen des Grund- und Anregungszustandes wird die Anregungsenergie herabgesetzt und somit die Extinktionskurve stärker nach den langen Wellen verschoben, als bei den Wirkungen induktiver Art. Wegen der, schon im Grundzustand erfolgenden Beteiligung der polaren Grenzformen nimmt die Extinktion der ersten Anregung stark zu.

Im Sinne des Gesagten unterscheiden sich die Kurven der o-, m- und p-Derivate bei einer mesomeren Wirkung stärker, als bei einer Beeinflussung rein induktiver Art. Im Falle beider Wirkungen hängen die o-, m- und p-Effekte auch davon ab, in welchem Masse die Ladungsverteilung der  $\pi$ -Elektronen durch die Substituenten geändert wird.

Bei der Erklärung dieser Wirkungen wurde von den früheren Forschern der Fehler begangen, dass die mesomere Wirkung unberücksichtigt gelassen wurde (1). Somit ist die systematische Bearbeitung des Versuchsmaterials erwünscht. Der o-, m- und p-Effekt ist eine verwickelte Erscheinung mit seinen folgenden Komponenten.

1. In o- und p-Stellung wirken die rein induktiven Wirkungen der gleich polaren Substituenten einander entgegen. In m-Stellung verstärken sie sich gegenseitig. In o- und p-, bzw. in m-Stellung verstärken, bzw. schwächen sich gegenseitig die rein induktiven Wirkungen der entgegengesetzt polaren Substituenten. Somit ist die bandenverschiebende Wirkung der gleich, bzw. entgegengesetzt polaren Substituenten in m- bzw. in o- und p-Stellung grösser.

2. Mesomerisieren beide Substituenten mit Elektronenabgabe, bzw. Aufnahme (5), so arbeiten die mesomeren Wirkungen der o- und p-stelligen Substituenten einander entgegen. Eine Ausnahme bildet, wenn die zwei in den Benzolring hineingeschickten  $\pi$ -Elektronen zu einer neuen Doppelbindung vereinigt werden. Bei m-Stellung der Substituenten werden die  $\pi$ -Elektronen von den nicht substituierten C-Atomen aufgenommen, bzw. von dort entzogen, wodurch die Mesomerie behindert wird (6).

Mesomerisiert eine Gruppe mit  $\pi$ -Elektronenabgabe, die andere mit deren Aufnahme, so verstärken sich gegenseitig ihre mesomeren Wirkungen in allen Stellungen. Dies bringt es mit sich, dass die Extinktionen der Benzolderivate mit gleich polaren Substituenten schwächer sind, als diejenigen Derivate, die verschieden-polare Substituenten enthalten (5, 7).

Enthalten die Verbindungen mesomeriefähige und mesomerieunfähige Substituenten gemischt, so sind die Verhältnisse wegen der Überlagerung beider Wirkungen verwickelter. Diese Fälle sollen deswegen in einer späteren Arbeit einzeln besprochen werden.

3. Beitragen sich beide o-, bzw. p-stelligen Substituenten in der Mesomerie des Benzolringes, so bildet sich die o-, bzw. p-quinoidale Grenzstruktur aus. Bei den m-Derivaten dagegen entsteht wegen der alleinigen Mesomerie nur des einen der Substituenten

eine halbchinoidale Grenzform, welche energetisch weniger bevorzugt ist. Deshalb sind die polaren o- und p-chinoidalen Grenzformen im Grundzustand stärker, die m-chinoidalen hingegen schwächer vertreten. Somit absorbieren die o- und p-Derivate in dem langwelligen Spektralgebiet stärker, als die m-Verbindungen, was durch die Versuchsdaten, im Falle einer störungslosen Mesomerie, bestätigt wird.

4. Die p-chinoidale Grenzform ist gegenüber der o-chinoidalen energetisch bevorzugt und ist somit im Grundzustand stärker vertreten. Dementsprechend ist die Extinktion der p-Derivate in dem langwelligen Spektralgebiet oft grösser, als die der o-Derivate. Die bei den p-Derivaten oft vorkommende Verschmelzung von zwei Banden ist eine Folge der Extinktionszunahme und der Lagenänderung der Banden.

5. Bei den o-Derivaten mit H-Bindung wird diese Grenzform von der Stärke der H-Bindung abhängig die Ausbildung der übrigen möglichen Grenzformen des Grundzustandes hindern, wodurch die Energie der ersten Anregung erhöht wird. Da bei den m- und p-Derivaten der Kurzschluss der Mesomerie durch H-Bindung nicht möglich ist, so fällt diese Art der Mesomeriestörung aus. Somit wird die Kurve der o-Derivate mit H-Bindung, zu dieser der m-, noch eher zu dieser der p-Derivate nach den kurzen Wellen verschoben, bzw. nimmt die Extinktion in dem langwelligen Spektralgebiet ab. (8). Bei den m- und p-Derivaten kann die intermolekulare H-Bindung eine Intensitätsabnahme der ersten Bande verursachen (9).

6. Bei den p-chinoidalen Grenzformen ist der Anregungsmoment der ersten Anregung der polaren Grenzformen grösser, als der der o-chinoidalen. Somit ist die Extinktion der ersten Anregung der p-Derivate in dem langwelligen Spektralgebiet grösser, als die der o-Verbindungen.

7. Die Vorbedingung der Mesomerie ist, dass sich die mesomerisierenden Atome in die Ebene des Benzolringes einstellen. Dann erreicht die Extinktion der Verbindung ihren maximalen Wert (5). Haben die o-stelligen Substituenten grössere Dimensionen, so hindern sie sterisch die plane Anordnung der mesomerisierenden Atome und die Extinktion wird abhängig vom Grade der Behinderung geschwächt. Die o-Derivate haben eben deshalb oft eine kleinere Extinktion als die m- und p-Verbindungen. Bei starker Behinderung können die o-Derivate abnorm kleine Extinktionen aufweisen (10).

8. Bei den o-Derivaten kann die Anlagerung von polaren Lösungsmittelmolekülen aus sterischen Gründen behindert sein. Andererseits können bei starker Solvation der Substituenten die mesomerisierenden Atome derselben aus der Ebene des Benzolringes herausgedrängt werden. Bei den m- und p-Derivaten wird die Solvation sterisch nicht behindert. Aus diesen Gründen können die Kurven der o-, bzw. m- und p-Derivate schwer abschätzbarer Weise lösungsmittelabhängig sein.

Allgemein kommen die erwähnten Effekte nicht rein, sondern gemischt vor, was eine richtige Interpretation der Versuchsdaten äusserst erschwert. Dies zu zeigen soll die Aufgabe späterer Mitteilungen sein.

Szeged (Ungarn) November 1948.

*Schrifttum.*

1. a). G. Förster u. J. Wagner: Z. physik. Chem. B. 13 (1937) 343. b). K. Wolf u. W. Herold: Z. physik. Chem. B. 13 (1931) 201.
2. G. Wehland u. L. Pauling: J. Amer. Chem. Soc. 57 (1935) 2086.
3. C. K. Ingold: Chem. Rev. 15 (1934) 225.
4. E. Hückel: Z. Physik, 50 (1930) 432. 70 (1931) 204. 72 (1931) 310. 83 (1933) 632. Z. Elektrochem. 43 (1937) 752, 827.
5. Á. Kiss u. E. Csetneky: Acta chem. physic. Univ. Szeged 2 (1948) 37.
6. Á. Kiss, J. Molnár u. C. Sándorfy: Comt. Rend. 227 (1948) 724.
7. J. Molnár: Diss. Szeged 1946. Á. Kiss u. J. Hyross: Acta chem. physic. Univ. Szeged. 2 (1948) 76.
8. W. Godry: J. Chem. Soc. 7 (1939) 167.
9. G. E. Hilbert, O. R. Wulf, S. R. Hendrichs u. U. Liddel: J. Amer. Chem. Soc. 58 (1936) 548.
10. M. C. Kálmán u. C. L. Wood: J. Amer. Chem. Soc. 62 (1940) 3152. J. R. Jones: J. Amer. Chem. Soc. 67 (1945) 3152. W. G. Brown u. H. Reagan: J. Amer. Chem. Soc. 69 (1947) 1032. Á. Kiss u. R. Pauncz: Acta chem. physic. Univ. Szeged. 2 (1948) 83.

Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität in Szeged.

Direktor: Prof. Dr. Á. Kiss.

## Über die mesomere und induktive Wirkung der Aminogruppe.

Von Á. KISS und E. CSETNEKY.

(Eingegangen am 15. November 1948.)

### Einleitung.

Zur Aufklärung der Wirkungen der Aminogruppe induktiver und mesomerer Art hat Csetneky die Extinktionskurven einiger Aminoderivate des Benzols, Diphenyls und Naphthalins im Wasser und in entsprechend konzentrierten Säuren ausgemessen. Ausserdem wurden die uns zur Verfügung stehenden Literaturdaten verwertet. Die experimentelle Einrichtung und die Messmethode betreffend verweisen wir auf frühere Arbeiten (1). Die Verbindungen wurden durch Umkrystallisation gereinigt und ihre Reinheit durch Schmelzpunktsbestimmungen kontrolliert.

### Zur Mesomerie der Aminogruppe.

Eine kritische Durchmusterung der möglichen mesomeren Grenzstrukturen des Grund- und Anregungszustandes gestattet eine Erklärung der Extinktionskurven organischer Verbindungen (2). So versuchen wir derweise die Struktur der Aminoderivate zu erklären. Um Wiederholungen zu vermeiden verweisen wir auf eine frühere Arbeit (2b). Um Raum zu sparen werden nur die wichtigsten mesomeren Grenzformen des Grundzustandes angegeben.

Die Extinktionskurve (Abb. 1, Kurv 1, nachher gek. = 1/1) des Benzols (I) wurde früher besprochen (2b).

Beim Diphenyl (II) liegt die Hauptbande (1/2), wie bei I (1/1) bei 255 m $\mu$ . Nach Förster (3) ist die Ursache dessen, dass im Grundzustand nur die Grenzstruktur IIa (Abb. 1) vorkommt. Wenn die Behauptung von Förster zutrifft, so sollte II ein um  $\log \epsilon = 0,30$  höher liegendes Benzolspektrum haben. Die grossen Unterschiede der Kurven von I (1/1) und von II (1/2) können allein durch eine gegenseitige induktive Wirkung der beiden Phenylkerne nicht erklärt werden. Dies verursacht die Ausbildung von Molekularbahnen, bzw. die Beteiligung der energiereicheren Grenzform IIb (Abb. 1) im Grundzustand. Dies ist beachtenswert, da bei II wegen der sterischen Störung zwei H-Atomen (Abb. 1: IIa) beide Phenylringe genau in einer Ebene sich nicht einstellen können (4).

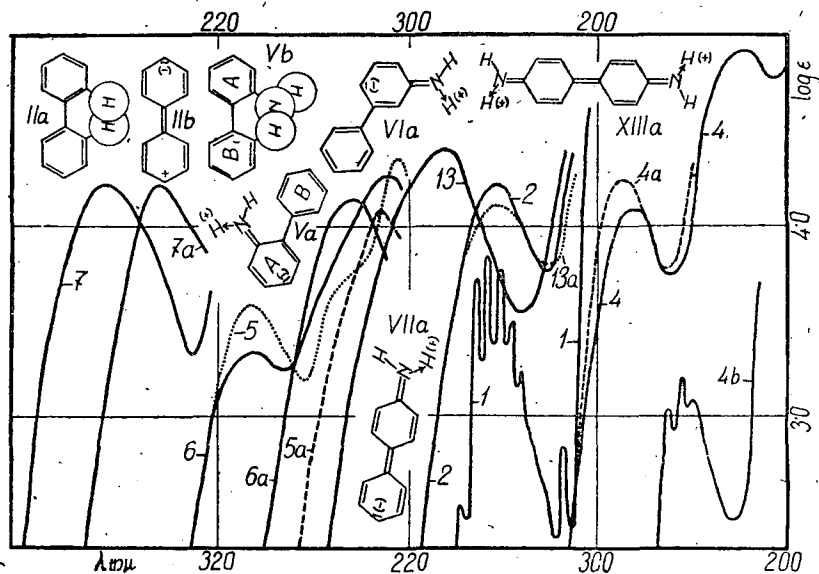


Abb. 1. Kurve 1: Benzol in H<sub>2</sub>O (mit  $\log \epsilon = 1,7$  nach oben versch.). K. 2: Diphenyl in 1,0 m HClO<sub>4</sub>. K. 4: Anilin in H<sub>2</sub>O (mit  $\log \epsilon = 1,0$  nach oben versch.). K. 4a: Dass. in Heptan (mit  $\log \epsilon = 1,0$  nach oben versch.). K. 4b: Dass. in 0,1 m HClO<sub>4</sub> (mit  $\log \epsilon = 1,0$  nach oben versch.). K. 5: o-Aminodiphenyl in Heptan (6). K. 5a: Dass. in 0,1 m HCl (6). K. 6: m-Aminodiphenyl in Heptan (6). K. 6a: Dass. in 0,1 m HCl. K. 7: p-Aminodiphenyl in Heptan (6). K. 7a: Dass. in 0,1 m HCl (6). K. 13: Benzidin in H<sub>2</sub>O. K. 13a: Dass. in 1,0 m HClO<sub>4</sub>.

Beim Naphthalin (III) sind wegen der Geradzahligkeit beider Ringe zwei Grenzstrukturen möglich (Abb. 2: IIIa und IIIb). Da bei IIIa durch die mittlere Doppelbindung eine Koppelung der  $\pi$ -Elektronen stattfindet, ist das System als zwei gekoppelte Sechseringe aufzufassen (3). Die starke Extinctionszunahme und die Verschiebung der Kurve von III (2/3) zu dieser von I (1/1) nach den langen Wellen verursacht die Resonanz von IIIa und IIIb (Abb. 2) und die dadurch bedingte Ausbreitung des  $\pi$ -Elektronensystems:

Die Mesomerie des Anilins (IV) wurde früher eingehend besprochen (2b). Ähnlich ist die Mesomerie der übrigen untersuch-

ten Monoamine. Jedesmal mesomerisiert die  $H_2N$ -Gruppe durch Hieneinschieben von  $\pi$ -Elektronen des N-Atoms in den Benzolring (Vgl. Abb. 3: IVa). Wegen der Resonan bzw. Überlagerung der Grenzstrukturen des Grund und Anregungszustandes wird die Anregungsenergie herabgesetzt und dadurch die Kurve von (1/4) und der Monoamine zu dieser von II und III von der Stelle der Substitution abhängig nach den langen Wellen verschoben. Wegen der Beteiligung der polaren Grenzformen schon im Grundzustand geht die erste Anregung mit Landungsverschiebungen vor sich, wodurch die Extinktion, besonders in dem langwelligen Spektralgebiet stark zunimmt.

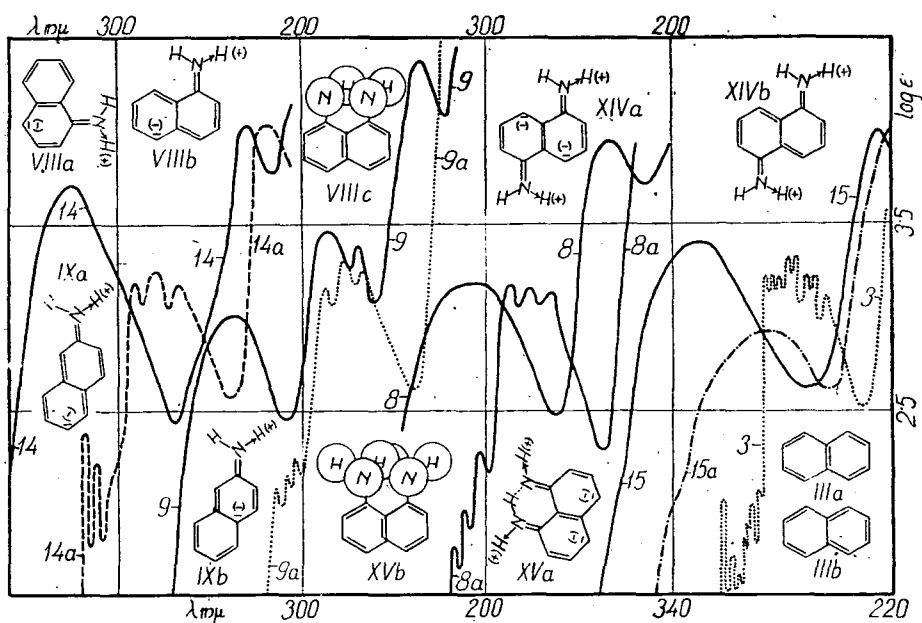


Abb. 2. Kurve 3: Naphthalin in Hexan (9) mit  $\log \epsilon = 0,5$  nach unten versch. K. 8:  $\alpha$ -Naphthylamin in  $H_2O$ . K. 8a: Dass. in 0,2 m  $HClO_4$ . K. 9:  $\beta$ -Naphthylamin in  $H_2O$ . K. 9a: Dass. in 0,2 m  $HClO_4$ . K. 14: 1,5-Naphthylendiamin in  $H_2O$ . K. 14a: Dass. in 0,1 m  $HClO_4$ . K. 15: 1,8-Naphthylendiamin in  $H_2O$ . K. 15a: Dass. in 2,0 m  $HClO_4$ .

Solche planare organische Verbindungen, bei welchen eine Quer- und Längsaxe (x und y) zu unterscheiden ist, abhängig davon, ob bei der ersten Anregung das Molekül längs seiner x-, bzw. y-Axe polarisiert wird, haben zwei Absorptionsgebiete: eine kurz- und eine langwelligere (5, 7). Dies beachtet können die Strukturunterschiede der einzelnen Amine folgenderweise erklärt werden.

Die auffallenden Strukturunterschiede der Kurven von o-, m- und p-Aminodiphenyl (V, VI und VII) (6) können folgenderweise erklärt werden. Bei V wird wegen der sterischen Hinderung (Abb. 1: Vb) der nicht substituierte Phenylring B aus der Ebene von A herausgedrängt. Bei VI und VII fällt diese Wirkung aus (Abb. 1: VIa und VIIa). Bei V und VI mesomerisiert nur der



substituierte Phenylring A mit der  $H_2N$ -Gruppe. (Abb. 1: Va und VIa). So erwartet man zu dieser von IV (1/4) ähnliche Kurven (1/5 und 1/6). Die Verschiebung der Kurven von V und VI (1/5 und 1/6) nach den langen Wellen und die Zunahme der Extinktion sollte bedeuten, dass beide Phenylringe durch mesomere Grenzformen nicht angebbarer Weise miteinander in Resonanz stehen. Bei VII werden wegen der p-Stellung der  $H_2N$ -Gruppe beide Ringe in die Mesomerie hineinbezogen (Abb. 1: VIIa). Wegen der Ausbreitung des  $\pi$ -Elektronensystem und wegen der Polarisation des Moleküls nach seiner Längsaxe (y) erwartet man in dem langwelligen Spektralgebiet eine starke Extinktionszunahme (1/7) ge

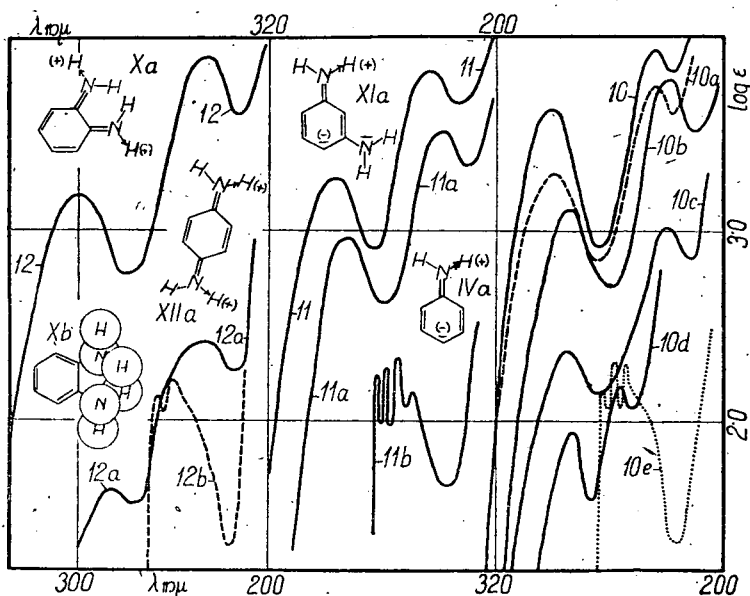


Abb. 3. Kurve 10: o-Phenyldiamin in  $H_2O$ . K. 10a: Dass. in 0,005 m HCl. K. 10b: Dass. in 0,05 m HCl. K. 10c: Dass. in 7,0 m  $H_2SO_4$ . K. 10d: Dass. in 3,0 m  $H_2SO_4$ . K. 10e: Dass. in 1,0 m  $HClO_4$ . K. 11: m-Phenyldiamin in  $H_2O$ . K. 11a: Dass. in 0,05 m HCl. K. 11b: Dass. in 1,0 m  $HClO_4$ . K. 12: p-Phenyldiamin in  $H_2O$ . K. 12a: Dass. in 0,05 m HCl. K. 12b: Dass. in 1,0 m  $HClO_4$ .

genüber dieser von V und VI (1/5 und 1/6). Dies trifft in dem entsprechenden Masse nicht zu, wahrscheinlich wegen der, durch der Grenzform IIa (Abb. 1) angedeuteten sterischen Hinderung.

Auffallend sind die Strukturunterschiede der Kurven von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin (VIII und IX). Bei IX erscheinen zwei Banden (2/9) an der Stelle der breiten Bande von VIII (2/8). Die zweite entspricht der Lage nach der Hauptbande von III (2/3). Die mit einem Zeichen der Schwingungsstruktur. Dies Verhalten kann derweise erklärt werden, dass bei VIII, bzw. IX der Grundzustand von solchen Grenzformen beherrscht wird durch welchen das Molekül längs der x-, bzw. y-Axe polarisiert wird (Abb. 2: VIIIa und b, bzw. IXa und b). Da bei IX der Anregungsmoment grösser ist, so ist das Auftreten der langwelligen Bande verständlich. Dies steht

in Übereinstimmung mit den Dipolmomenten von VIII und IX, welche die Werte  $\mu=1,44$  und  $1,84$  haben. Bei VIII kann die Mesomerie auch sterisch behindert werden (Abb. 2: VIIIc).

Jones (7) hat die Kurven von 3-, 8 und 10-Amino-1, 2-Benz-antracens, weiterhin diese des 3- und 4-Aminopyrens ausgemessen. Ein Vergleich der Kurven der Amine mit diesen von 1,2-Dibenz-anthracen und von Pyren zeigt, dass die Extinktionszunahme stark davon abhängt, ob das Molekül durch die polaren Grenzformen nach seiner Längs (y), oder seiner Queraxe (x) polarisiert wird. Die weiteren Einzelheiten betreffend verweisen wir auf die Arbeit von Jones (7).

Bei den Diaminen ist die alleinige Mesomerie einer  $H_2N$ -Gruppe (Abb. 3: IVa) dieser der Monoamine ähnlich (2b). Gegenüber dieser ist die gemeinsame Mesomerie beider  $H_2N$ -Gruppen allgemein energetisch bevorzugt. Das Gesagte kann durch folgenden ergänzt werden.

Bei o-Phenylendiamin (X) ist die gleichzeitige Mesomerie beider  $H_2N$ -Gruppen (Abb. 3: Xa) wegen des sehr ähnlichen Verlaufes der Kurven von X (3/10) und von m-Phenylendiamin (XI) (3/11) sehr unwahrscheinlich. Bei XI kann nämlich wegen der m-Stellung beider  $H_2N$ -Gruppen von der gemeinsamen Mesomerie nicht die Rede sein (Abb. 3: XIa). Bei X kann die gemeinsame Mesomerie beider  $H_2N$  Gruppen sterisch gehindert werden (Abb. 3: Xb). Die Verschiebung der ersten Bande (3/12) des p-Phenylendiamins (XII) spricht für die Beteiligung der Grenzform XIIa (Abb. 3) im Grundzustand.

Beim Benzidin (XIII) wird wegen der starken Extinktionszunahme (1/13) die gemeinsame Mesomerie beider  $H_2N$ -Gruppen (Abb. 1: XIIa), im Grundzustand, gegenüber dieser von II (1/2 vgl. Abb. 1: IIb) eine wichtige Rolle spielen.

Bei 1, 5-, bzw. 1, 8-Naphthylendiaminen (XIV, bzw. XV) geben die Grenzstrukturen XIVa und b, bzw. XVa (Abb. 2) die gemeinsamen Mesomerien beider  $H_2N$ -Gruppen an. Bei beiden Verbindungen wird das Molekül längs der Queraxe (x) polarisiert. Die kleinere Intensität der ersten Bande (2/15) bei XV kann die sterische Hinderung verursachen (Abb. 2: XVb).

Nach Hertel (8) wird in Verbindungen, bei welchen die zwei Substituenten in zwei verschiedenen Benzolkernen sich befinden, das ganze Naphthalinmolekül durch die Substituenten deformiert. Befinden sich beide Substituenten in gleichem Benzolkern, so wird nur der substituierte Benzolkern deformiert. Diese Behauptung von Hertel steht mit seinen eigenen Versuchsergebnissen und mit dem oben Gesagten in Widerspruch (Vgl. Abb. 2: VIIIb und IXb).

#### *Die Extinktionsändernde Wirkung der Aminogruppe.*

Ein Vergleich der Extinktionskurven der besprochenen Amine zeigt, dass die extinktionsändernde Wirkung der  $H_2N$ -Gruppe mit der Anzahl der Benzolringe stark abnimmt. Besonders klein ist die Wirkung der  $H_2N$ -Gruppe bei den kondensierten aromatischen Verbindungen (7). Um quantitativ vergleichbare Daten zu haben wurden die Flächeninhalte der durch  $\epsilon$  und

1/2 definierten Kurven in dem ganzen Absorptionsgebiet bestimmt und aus diesen Daten die prozentische Extinktionszunahme, bezogen auf die betreffenden aromatischen Kohlenwasserstoffe, (Benzol, Diphenyl, Naphtalin, 1, 2-Dibenzanthracen und Pyren) berechnet. Die Daten der Tabelle 1 bestätigen so bei den Mono-, als bei den Diaminen unsere Folgerungen. Auffallend ist die Extinktionsabnahme bei Aminopyrenen und bei 10-Amino-1, 2-Benzanthracen. Bei der Interpretation der Rechenresultate ist aber eine gewisse Vorsicht angeraten. Die Kurven der, in Betracht gezogenen Verbindungen wurden nicht alle im gleichen Lösungsmittel aufgenommen, so kann der Lösungsmiteleinfluss in unbekannter Weise stören. Somit wird die eingehendere Behandlung dieser Frage späteren Beiträgen vorbehalten.

Tabelle 1.

1.	0,19 cm <sup>2</sup>	—	12.	91,72 cm <sup>2</sup>	4,98
2.	33,26 „	145	13.	76,89 „	4,17
3.	37,29 „	196	14.	75,22 „	4,08
4.	27,28 „	143,4	15.	93,04 „	5,05
5.	31,66 „	166,6	16.	210,06 „	—
6.	44,11 „	—	17.	177,2 „	—1,19
7.	57,72 „	1,30	18.	181,1 „	—1,16
8.	64,69 „	1,40	19.	248,6 „	—
9.	58,05 „	1,33	20.	278,6 „	1,12
10.	82,67 „	1,87	21.	262,6 „	1,46
11.	18,42 „	—	22.	235,2 „	—1,06

1. Benzol, 2. Anilin, 3. o-Phenylendiamin, 4. m-Phenylendiamin, 5. p-Phenylendiamin, 6. Diphenyl, 7. o-Aminodiphenyl, 8. m-Aminodiphenyl, 9. p-Aminodiphenyl, 10. Benzidin, 11. Naphthalin, 12. 1,5-Naphthylendiamin, 13. 1,8-Naphthylendiamin, 14.  $\alpha$ -Naphthylamin, 15.  $\beta$ -Naphthylamin, 16. Pyren, 17. 4-Aminopyren, 18. 3-Aminopyren, 19. 1,2-Benzanthracen, 20. 3-Amino-1,2-Benzanthracen, 21. 8-Amino-1,2-Benzanthracen, 22. 10-Amino-1,2-Benzanthracen.

#### *Die Säureempfindlichkeit der Extinktionskurven.*

In entsprechend konzentrierten Säuren werden die einsamen  $\pi$ -Elektronenpaare der N-Atome durch Anlagerung von Protonen blockiert (2b). Somit fallen die Mesomerie der  $H_2N$ -Gruppen ausdrückenden Grenzformen weg. Die Lichtabsorption besteht in der Anregung der  $\pi$ -Elektronen der aromatischen Kohlenwasserstoffe. Die  $H_2N^+$ -Gruppe übt nur eine induktive Wirkung aus. Der beinahe gleiche Verlauf der Kurven von IV, X, XI und XII (1/4a, 3/10d, 3/11b und 3/12b), bzw. von V, VI, VII und XIII (1/5a, 1/6a, 1/7a und 1/13a), bzw. von VIII, IX und XIV (2/8a, 2/9a und 2/14a) im Vergleich zu dieser von I (1/1), bzw. von II (1/2), bzw. von III (2/3) bestätigt die Richtigkeit des oben Gesagten. Bei X konnte die Blockierung beider  $H_2N$ -Gruppen erst in konzentrierten Säure erreicht werden (3/10—10e). Wegen der Mediumwirkung der konzentrierteren Säure bekommt man nicht genau die Kurve von I (1/1) zurück (3/10e). Dem Mechanismus der Blockierung beider  $H_2N$ -Gruppen wurde diesmal rechnerisch nicht nachgegangen.

In entsprechend konzentrierten Säuren bekommt Jones (7) bei den von ihm untersuchten Aminen die Kurven der aromatischen Grundkohlenwasserstoffe zurück. Es besteht aber eine ausgeprägte induktive Wirkung der ionisierten Aminogruppe. Somit sind die Kurven der Hydrochloride zu dieser der entsprechenden Methylderivate ähnlicher.

Wegen des Mangels an Ausgangsstoffen, welcher die Darstellung der Amine des Anthracens und Phenanthrens hinderte, musste von der Verfolgung dieser Frage einstweilen abgesehen werden.

#### *Zusammenfassung.*

Die kritische Durchmusterung der Grenzformen des Grund- und Anregungszustandes ermöglicht eine Erklärung der Extinktionskurven der Amine.

Wird das Molekül im Grundzustand durch die Mesomerie der  $H_2N$ -Gruppe nach seiner Quer-, bzw. Längsaxe polarisiert, so wird die Extinktion des Grundkohlenwasserstoffes vorwiegend in dem kurz-, bzw. langwelligen Spektralgebiet erhöht. Somit hängt die extinktionsändernde Wirkung der Aminogruppe von der Stelle der Substitution ab.

Die extinktionsändernde Wirkung der Aminogruppe nimmt mit der Anzahl der Benzolringe, besonders im Falle der Kondensation derselben stark ab.

In entsprechenden konzentrierten Säuren bekommt man die induktiver Art beeinflussten Kurven der aromatischen Grundkohlenwasserstoffe zurück.

Szeged (Ungarn) November 1948.

#### *Schrifttum.*

1. Á. Kiss u. M. Gerendás: Acta chem. mineral. phys. Univ. Szeged. 4 (1934—35) 124, 172. 5 (1935—36) 153.
2. a). Á. Kiss, G. Bácskai u. É. Varga: Acta chem. phys. Univ. Szeged. 1 (1943) 155. b). Á. Kiss u. E. Csetneky: Acta chem. phys. Univ. Szeged. 2 (1948) 37. c). Á. Kiss, G. Fodor u. A. Lózsa: Acta chem. phys. Univ. Szeged. 2 (1948) 25. d). Á. Kiss u. R. Pauncz: Acta chem. phys. Univ. Szeged. 2 (1948) 83. e). Á. Kiss u. J. Hyross: Acta chem. phys. Univ. Szeged. 2 (1948) 76.
3. Th. Förster: Z. physik. Chem. B. 41 (1938) 287.
4. a). L. W. Pickett, S. F. Walter u. R. N. Jones: J. Amer. Chem. Soc. 58 (1936) 2296. b). R. N. Jones: J. Amer. Chem. Soc. 63 (1941) 1658.
5. a). G. L. Lewis u. M. Calvin: Chem. Rev. 25 (1939) 273. b). R. N. Jones: J. Amer. Chem. Soc. 67 (1945) 2021.
6. M. Pestemer u. E. Mayer-Pirsch: Monatsh. Chem. 70 (1937) 104.
7. R. N. Jones: J. Amer. Chem. Soc. 67 (1945) 2127.
8. E. Hertel: Z. Elektrochem. 47 (1941) 813.
9. H. G. László: Z. physik. Chem. A 113 (1925) 380.
10. G. Kortüm: Z. physik. Chem. B. 42 (1939) 39.

## Data about the role of coating films produced in a chemical manner by corrosion of iron and aluminium.

By. Gy. BÁCSKAI

(Received 26. November 1948.)

### *Introduction.*

Corrosion of metals has been greatly influenced by the oxyd-film produced on its surfaces. Its development can occur in a natural way, influenced by the oxygen of the air or of other chemical oxidation materials.

Previously this progresses had been classified according to oxidation—carried out in a dry way and in a moist one. Evans (1) does not consider this manner of classification sufficient. In his opinion processes can be criticised whether they are producing oxidfilm or not. (films giving processes and film non — giving processes).

Oxydation of metals, which are exposed to the air, is a phenomenon what has often been examined. This oxydfilms and by the artificially way evolved chemical coating films are of very great importance from point of view of metal protection.

### *Oxydation of light and heavy metals.*

Pilling and Bewort (2) calculated from specific weight, that by oxydation of ultra-light metals, the products of oxydation would occupy smaller volume than the original metal. Examining this oxydfilm we will find them to be porous and not suitable for protection.

In case of oxidation of heavy metals, unless no force has effected it, the oxyds occupy a greater volume than original metal. Film developed in such a manner is suitable for protection.

Procedure of oxydation of iron can be written with a logarithmical equation: (3)

$$y = k_1 \cdot \log / k_2 t + k_3$$

where „y“ is the average thickness of oxydfilm in the „t“ time. On higher temperature we have equation (4):

$$y^2 = k_4 t + k_5$$

„k“ values signify in both of the equations constant values, which are independent of time but are dependent on the temperature.

There has been formed on the surface of aluminium a nearly coherent protective film by effect of air-oxygen. The normal potencial of aluminium is -1.3 V. Potential values measured in oxidised salt-solutions are more noble and this nobling is due to appearance of oxydfilm.

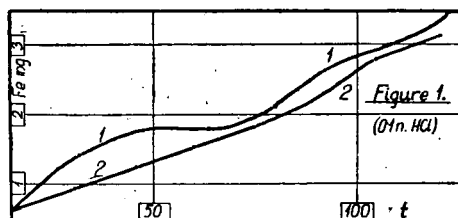
Development of oxydfilm will be dependent on temperature, on the metal and on its dirtinesses. For e. g. iron in  $Al_3Fe$  form is a

very common dirtiness of aluminium and its presence is disturbing the evolution of oxydfilm. Not only iron but also dirtinesses of Cu, Si, Zn can occur, whose role becomes clearer and clearer.

On a single, with oxydfilm not coherent covered surface, a more intensive activity of localelements can be observed, according to the positions of different potentials.

When the surface of undirty film is examined, it is a question, how can be explained the appearance of localelements respectively their activity. The opinions referring to this are very different. In any case it can be established that on surface of such metal appearance of localcurrent is to be observed and this is strictly connected with evolution of oxydfilm, respectively with its presence.

Oxydfilm produced by air shows only a little influence of coating against corroding solutions. This can be explained above all with insignificant thickness of oxydfilm. When the plate is heated and its corrosion determined, we have experienced that coating influence will increase and the lamina will be more resistant against corrosion. Similar phenomenon can be observed on plate pretreated by chemical oxidation and in presence of inhibitors of the solutions. In the first mentioned case metal underwent



passivity. According to Faraday (5) under passivating of metals there is to be understood the development of an oxydfilm or of a similar coating film. Müller (6) distinguishes two fasis by evolution of oxydfilm: 1. The coatingsheet covers the metalsurface (surface coating law). 2. The film reaches in depth (depth coating law).

When in a solution of an electrolyte, platina for catode and the metal to be examined for anode are immersed, and they are conducted into the current, then currentforce will decrease (notwithstanding the fact, that straining between the pair of electrodes is constant) when on the surface of the anode coatingsheet is evolving, metal undergoes passivity and after it the currentdensity will be constant.

$$t_p = B [i_0 / (F_0 - F)]^{-n}$$

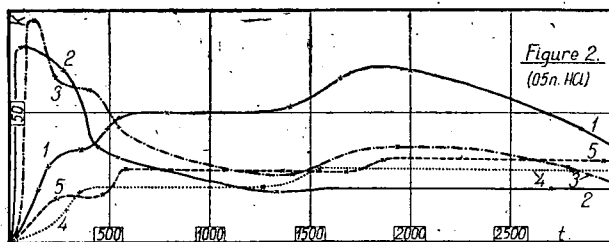
where  $t_p$  is temperature of passivity,  $i_0$  density of current,  $B$  and  $n$  are constant dependet on the electrolyte.  $F_0 - F$  are uncovered surfaces. In base of this connection we succeeded in to determining the surface left uncovered from the coatingsheet, namely the „free surface“. Machu (7) employed this evaluating method with very good results by the organic coating-sheets.

It was an important event for oxydfilmexamination when Evans (8) seperated the oxydpellicle by means of Electron mic-

roscope (9). These investigations have justified the purposes of Müller. The fact has been proved that after evolution of an initial coatingfilm comes, in case of further oxidation, an increase of coatingfilm. Further investigations will give an account of structure and position of this films.

#### *Experimental method.*

Subject of our examinations was the role of oxydfilms produced in chemical ways, by corrosion of iron and aluminium. These films have been developed by pretreating on the surface of the plate, then it came exposure of the plates to saltsolutions of different concentration and the value of corrosion was determined from the quantity of evolved gas. The apparatus used by our experiments was that used and described by Palmaer (10) where we made a slight change by means of insertion of a manometer next to the buretta for reading in order to be able to control the identity of inside and outside tensions in the moment of reading. (Design of the apparatus is not given for lack of place. I refer to Palmaers book (10)).



The aluminium mg—gr got into the solution was evaluated and this value was divisioned with temperature.

$\text{Al mg./min} = K = F (b' - E - e) \frac{dv}{dt}$  and from this equation

$$F = \frac{T_0}{b_0 T} \cdot \frac{\text{mol. grav. of Al}}{\text{mol. grav. of H}_2 \cdot 22.42}$$

where  $b'$  is the reading state of barometer,  $E$  is the correction of the barometer,  $e$  is the steamtension,  $dv$  volumechanging of the solution,  $dt$  is the difference of temperature.

On the ordinate axe of a coordinate system were showed the  $K$  values, and on the abscissa the „t“.

#### *Pretreating of iron plates.*

The suitable polished and greasless iron plates were pretreated in the following manners:

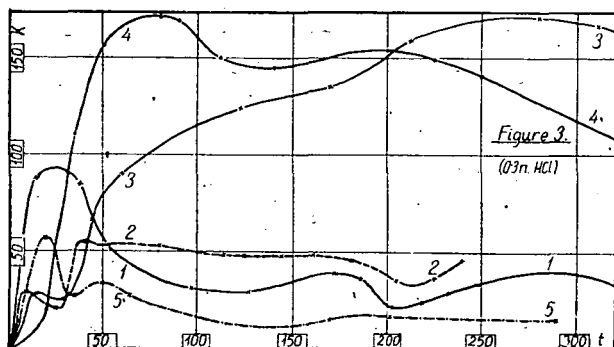
1. Plate without pretreating.
2. 4 hours bathing in a solution containing 5 gr of  $\text{KMnO}_4$  pro litre; Temperature of the bath is  $50^\circ \text{C}$ . then washed and dried.
3. A similar procedure, but temperature of bath is  $100^\circ \text{C}$ .
4. Plates were kept cool in nitric acid of 1.4 sp. gr. 3 hours long, after they were washed and dried.
5. Plates were 6 hours boiled in such a solution containing 20 gr of  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  pro 1. The solution was made acidulous with 20 ccm of nitric acid of 1.4 sp. gr. Having taken it from the solution it was washed with distilled water and dried.

Dirtinesses of used iron plate are given as follows:

$\text{C} = 0.12\%$ ,  $\text{Si} = 0.21\%$ ,  $\text{Mn} = 0.40\%$ ,  $\text{P} = 0.014\%$ ,  $\text{S} = 0.028\%$

### Corrosion of iron plates.

Fig. 1. shows corrosion of plates taken previously in hydrogen (curve 1.) respectively for 48 hours in oxygen atmosphere (curve 2.) Corrosion was determined in a different manner as before. Plates were immersed in 500 ccm 0.1 N hydrochloric acid and stirred with 120 turning per minute. In every 15 minutes they were taken out 10 ccm of the solution and iron was determined by means of KSCN, after oxidation with  $\text{KClO}_3$  by colorimetric way. The two curves show clearly the difference between corrosion of the two plates. The first curve (iron kept in oxygen atmosphere) shows uniform rise, but the second curve shows higher values than the first one and is waving. It is interesting, that after a certain time meeting of the two curves may be expected and then no differences can be observed between the corrosion of the two plates. Consequently oxydfilm has an initial coating influence which continues only to a certain limit and after it corrodes similarly to the plate non-coated with oxydfilm. So in this case the coating influence of a very thin oxydfilm can be observed.



Curv 1. of figure 2. shows corrosion of iron plate without pretreating. After initial rise the curve goes horizontal and after a little increase decreases gradually.

Curve 2. and 3. give corrosion of plates treated with  $\text{KMnO}_4$ . They are remarkably different from the other curves. The reaction-velocity increases continuously in the initial minute, after a maximum shows a considerable decreasing value. Between the in two manners treated plates was not found an important difference. Microscopic examination of the lamella shows a very interesting picture. Very deep holes, relatively dense side by side, were observable on its surface after the corrosion. Explanation of this phenomenon is given as follows: by boiling with  $\text{KMnO}_4$  a coatingfilm will be evolved of relatively great porosity and little crystals of  $\text{KMnO}_4$  will retrench in the pors. By influence of the corroding acid this little crystals will get loosen from the pors and will let free-surface for attack. Between the free surface and coatingfilm a difference of potentials will be formed. Attack will start on these points and iron will go in solution. This undergoing in solution is catalized by  $\text{KMnO}_4$  as long as



it is not perfectly transformed, then it decreases the velocity of reaction.

Curve 4. shows corrosion of plate treated with nitric acid. After a respectively short initial increase the velocity of reaction will be constant and will go nearly horizontal, showing an insignificant decrease. The microscopic picture of the iron surface shows a uniform corrosion after having corroded. Greater holes, different from the others will not be found, this picture is striking to the previously mentioned.

Curve 5. is the plate treated with  $K_2Cr_2O_7$  with similar but relatively greater value than the preliminary are. This gives also uniform corrosion but the surface is deeper especially on the edges.

#### *Pretreating of aluminium plates.*

Aluminium plates were pretreated in the following manners:

1. Plate without pretreating.
2. Z. H. Rikagau Kenlyusho S. Miyata method. Its essence is, that by using sodium it forms on the surface a layer of  $Al(OH)_3$ , and it is changing into  $Al_2O_3$  by sudden heating. It is washed with distilled water then dried.
3. Jirotk'a's method. The plate is to be put in thin  $HNO_3$  for 30 minutes (which is 24%, differing from the description) in the presence of 0.5%  $Cr(SO_4)_3$ .
4. The plate is treated with MBV method. It was kept 15 minutes in a bath containing 50 gr. sodium free from water and 15 gr. of  $K_2CrO_4$ . Temperature of the solution is  $90^\circ C$  and time of immersion is 15 minutes. After having it washed and dried the plate was bathed in such a solution, which contains 4 gr  $KMnO_4$  per litre. Washing with distilled water then drying.
5. Plate is treated in the same manner as before, but after the first drying the bathing in  $KMnO_4$  solution was left out.

Corrosion of aluminium has been examined on following combined plates  $Al = 99.5\%$ ,  $Si, Zn, Cu = 0.5\%$ ,  $Zn, Cu = 0.05\%$ .

#### *Corrosion of aluminium plates.*

Fig. 3. shows the corrosion of plates prepared in different ways. Curve 1. is an aluminium plate without coating, after a relatively quick rise the value of the corrosion decreases. The microscopical picture of the plate shows more or less an uniform corrosion. The corners were more strongly damaged than the middle parts. In the curve No 2. after the initial rise (which ensues through two maximum) the reaction speed is even. The microscopical picture of the plate shows an even corrosion. Plates treated in this manner (Miyata) are well protected against diluted acids. Curve No 3. shows a plate treated with Jirotk'a's method. Here causes  $HNO_3$  at the preparation an initial corrosion, on the surface there could be observed a primitive formation of  $Cr_2O_3$ . The layer thus formed is very thin and it is not even. For a short while it resists the effect of the corroding acid, then the reaction speed shows a strongly rising value. The plate shows rather a strong, but relatively an even corrosion. The difference between the curves 4. and 5. is considerable. The microscopical examination of the curve 5. before the corrosion showed the formation of an even layer. This layer consists of a mixture of  $Al_2O_3$  and  $Cr_2O_3$ .  $Cr_2O_3$  fills the gaps which are not covered by  $Al_2O_3$ . It

showed the minimum rate of corrosion, protects very well and shows an even corrosion. While curve No 4. shows the maximum rate. The reaction speed is rapidly increasing and only a slight decrease is to be observed, then slower but gradual increase is noticeable. Surprising, if we take in consideration that the treatment of the plates are alike, they differ only when treated with  $\text{KMnO}_4$ . The early microscopical examination showed an even layer, where gaps were filled with  $\text{MnO}_2$ . Here too is observable the embedding of  $\text{KMnO}_4$  crystals. The plate has a shade of brownish-yellow colour. Owing to the effect of the acid the protective layer is decomposed after a slight resistance and starts a very strong corrosion. It seems probable that the  $\text{MnO}_2$  layer, formed through the early treatment, functions anodically and there starts a very strong local current. Not only it does not offer protection, on the contrary, it speeds up the corrosion of the metal.

#### *Summary.*

We examined the effect of chemical protective films on iron and aluminium. We compared films with different structure and coating power. We saw that anodically acting protective materials have a demolishing influence, respectively after initial protection of films with uniimportant coating-influence comes increased corrosion. It was obvious that by developing of protective film it must be taken in consideration uniform and thickness of the protective-film and the previous corrosion.

Described experiments are the beginning of a series of investigations started for protection of iron and aluminium against corrosion. I am indebted to Professor dr. Árpád Kiss, who supported my work with his assistance and to Klára Kovács, Ervin Jungreis and István Kerekes students of the university who helped me by the experiments.

Szeged (Hungary) November 1948.

#### *References.*

1. U. R. Evans: *Metallic Corrosion, Passivity and Protection* (London, 1937.)
2. Pilling and Bewort: *J. Inst. Metals*, 1923, 29, 529.
3. Vernon, Akeroyd, and Stroud: *J. Inst. Metals*, 1939, 65, 321.
4. Portevin, Prétét, and Jolivet: *Rev. Met.*, 1934, 31, 101, 186, 219.
5. *Korrosion u. Metallschutz*: 1940, 16, 342.
6. W. J. Müller, W. Machu: *Korrosion u. Metallschutz*, 1933, 9, 197.
7. W. Machu: *Angew. Chem*, 1938, 51, 853.
8. U. R. Evans, and Stokdale: *J. Ibid.*, 1929, 2651.
9. R. T. Phelps, Earl A. Gulbransen, and I. W. Hickman: *Ind. Eng. Chem, Analyt. Edit.* 1946, 18, 391.
10. W. Palmaer: *The Corrosion of Metals I.* (Stockholm 1929.)

## Statistique des gaz polyatomiques à molécules asymétriques

Par T. MÁTRAI

(Arrivée 5. XI. 1948.)

La présente Note se rattache à un Mémoire<sup>1</sup> de M. C. Széll où cet auteur a envisagé la statistique des gaz à molécules solides consistant de plusieurs atomes et jouissant de la propriété que les deux plus grands des trois moments d'inertie sont égaux. Signalons les résultats suivants de M. C. Széll: Si, pour un tel gaz, la dégénération de Fermi-Dirac, ou celle de Bose-Einstein se présente lors d'une translation du centre de gravité, alors elle se présente aussi lors d'une rotation. Mais, grâce aux valeurs possibles des poids moléculaires et des températures critiques, ni la dégénération de Fermi-Dirac, ni celle de Bose-Einstein ne se présentent pas.

Les résultats mentionnés de M. C. Széll peuvent être étendus sans changement considérable des calculs aux gaz à molécules polyatomiques telles que les deux plus petits des trois moments d'inertie sont égaux. Cependant, le cas des gaz à molécules solides à moments d'inertie tous différents, présente de nouvelles difficultés de calcul.

Le but de la présente Note est de montrer que le théorème cité de M. C. Széll reste valable aussi pour des gaz consistant de telles molécules asymétriques. Des gaz à molécules asymétriques sont par exemple<sup>2</sup> l'éthylène:  $C_2H_4$  et la formaldéhyde:  $H_2CO$  etc.

Dans les gaz à molécules asymétriques c'est la borne inférieure du paramètre de dégénération  $e^\alpha$  qui décide, que la dégénération de Fermi-Dirac, resp. celle de Bose-Einstein, se présente ou non. Aussi il suffit de donner une estimation de ce paramètre, au lieu de le calculer explicitement.

La loi de répartition de la statistique quantique est exprimée par la formule suivante (voir l'équation (5) et (6) de II):

$$N_{ij,n} = \frac{A_{ij,n}}{e^\alpha e^{\frac{E_i + E_{j,n}}{kT}} + \eta} \quad (1)$$

Ici  $E_{j,n}$  désigne l'énergie de la rotation,  $E_i$  celle de la translation des molécules du gaz à la température  $T$ . Le nombre  $A_{ij,n}$  indique le nombre des possibilités pour une molécule de se placer dans la cellule  $(i, j, n)$  de l'espace des phases. Le nombre  $N_{ij,n}$  indique combien de molécules se trouvent actuellement dans cette cellule. La quantité  $\eta$  est égale à  $+1$ , si c'est la statistique de Fermi-Dirac, est à  $-1$ , si c'est celle de Bose-Einstein qui est en vigueur. On calcule le paramètre de dégénération en partant de l'équation  $\sum_{ij,n} N_{ij,n} = N$ ,  $N$  étant égal au nombre total des molécules.

Toutes les fois que  $\eta$  est négligeable par rapport à  $e^\alpha$ , c'est-à-dire que  $e^\alpha \gg 1$ , aucune dégénération ne se présente. En ce cas, le gaz obéit à la statistique classique. En écrivant le symbole 1 au lieu de  $(i, j, n)$ , la formule (1) prend la forme plus simple:

$$N_i = \frac{A_i}{e^\alpha e^{E_i/kT} + \eta}. \quad (2)$$

§ 1. *La détermination de la condition suffisante pour la statistique classique*

Cherchons des conditions pour que l'on ait  $e^\alpha \gg 1$ . Nous savons, d'après l'équation (4) de II, que:

$$A_i > 0, \quad e^{E_i/kT} \geq 1 \quad \text{et} \quad e^\alpha > 0. \quad (3)$$

a) En cas de la statistique de Bose-Einstein,  $\eta = -1$ , on a d'après (2)

$$N_i > \frac{A_i}{e^\alpha e^{E_i/kT}}.$$

Faisons la sommation suivant  $i$ , alors il vient d'après (3):

$$e^\alpha > \frac{1}{N} \sum_i \frac{A_i}{e^{E_i/kT}}.$$

Donc, dans le cas de la statistique de Bose-Einstein, une condition suffisante pour  $e^\alpha \gg 1$  est la suivante:

$$\frac{1}{N} \sum_i \frac{A_i}{e^{E_i/kT}} \gg 1.$$

b) En cas de la statistique de Fermi-Dirac,  $\eta = +1$ , on a d'après (2) et (3):

$$N_i > \frac{A_i}{(e^\alpha + 1)e^{E_i/kT}}.$$

Additionnons de nouveau suivant  $i$ :

$$N > \frac{1}{e^\alpha + 1} \sum_i \frac{A_i}{e^{E_i/kT}} \quad \text{c'est-à-dire:} \quad e^\alpha > \frac{1}{N} \sum_i \frac{A_i}{e^{E_i/kT}} - 1.$$

Ainsi, une condition suffisante de l'inégalité:  $e^\alpha \gg 1$  est, en cas de la statistique de Fermi-Dirac, la suivante:

$$\frac{1}{N} \sum_i A_i e^{-E_i/kT} \gg 2.$$

c) Une condition suffisante pour  $e^\alpha \gg 1$ , valable dans chaque statistique quantique peut donc être donnée par l'inégalité suivante:

$$\frac{1}{N} \sum_i A_i e^{-E_i/kT} \gg 2. \quad (4)$$

C'est en même temps une condition suffisante pour qu'aucune dégénération ne se présente pas et que le gaz obéisse à la statistique classique.

§ 2. *La valeur propre de l'énergie du corps rotatif asymétrique est une fonction monotone du moment d'inertie moyen.*

Le théorème énoncé dans l'introduction peut être vérifié à la base de la mécanique ondulatoire, ainsi que sur celle de l'ancienne

théorie des quanta. Nous désignerons les valeurs réciproques des moments d'inertie de la molécule asymétrique par les lettres  $a, b, c$ , où  $a \geq b \geq c$  et  $a > c$ . Pour démontrer l'inégalité

$$\Psi \equiv \frac{1}{N} \sum_{ij,n} A_{ij,n} e^{-\frac{E_i + E_{j,n}}{kT}} >> 2, \quad (5)$$

nous avons besoin des valeurs propres de l'énergie de rotation  $E_{j,n} = E(a, b, c, j, n)$  de la molécule asymétrique (corps rotatif). Cependant, nous ne pouvons point expliquer la valeur de  $E_{j,n}$  comme fonction des moments d'inertie réciproques ni par la mécanique ondulatoire, ni par l'ancienne théorie des quanta.

Dans l'ancienne théorie des quanta, c'était M. Planck<sup>3</sup> qui a étudié entre autres, la quantification du corps rotatif asymétrique. MM. H. A. Kramers et G. P. Ittmann<sup>4</sup> l'ont traitée d'après la mécanique ondulatoire.

MM. H. A. Kramers et G. P. Ittmann démontraient que dans l'espace sans force, l'équation de Schrödinger du corps rotatif asymétrique peut être réduite à une équation différentielle de Lamé, c'est-à-dire qu'elle est séparable, si on y introduit des coordonnées sphériques elliptiques. Suivant les idées de G. Kolossoff, F. Reiche<sup>5</sup> décomposait l'équation de Hamilton-Jacobi du corps asymétrique tournant sans force, en des équations d'une variable et y appliquait les conditions des quanta. Les valeurs propres des équations différentielles de Lamé sont les racines d'équations algébriques dont le degré augmente avec le nombre quantique du moment cinétique  $j$ . Par conséquent, les valeurs propres  $E_{j,n}$  de l'énergie de la rotation ne peuvent pas être exprimées en général par une formule simple. A chaque nombre quantique du corps rotatif asymétriques appartiennent  $2j+1$  niveaux d'énergie. L'inégalité (5) peut être dérivée du résultat suivant particulièrement remarquable de MM. H. A. Kramers et G. P. Ittmann: (§ 4. de IV)

*Si on fait varier  $b$  entre  $a$  et  $c$  d'une manière continue, alors  $E_{j,n}$  varie en fonction monotone de  $b$ .*

Nous allons dériver le même résultat aussi de l'ancienne théorie des quanta.

Cette théorie, contrairement à la statistique classique, attribuait à l'espace des phases une structure physique<sup>6</sup>, déterminée par un champ d'hypersurfaces remplissant l'espace entier des phases. Dans le système d'équations de ces hypersurfaces figurent aussi des fonctions quantiques, qui sont égales à des multiples de la constante de Planck. (Équations des orbites statiques.) Grâce à la nature des degrés de liberté, le corps rotatif asymétrique possède deux fonctions quantiques,  $g$  et  $g'$ , dépendant seulement de l'énergie et du moment cinétique. D'après l'équation (11) de III, ces deux fonctions quantiques sont (dans les notations que nous venons d'adopter):

$$g' \equiv 2\pi\sqrt{v} = jh \quad (6a)$$

$$g \equiv 4 \int_0^{\pi/2} \frac{\mathcal{A} d\Phi}{(a-b) + (b-c)\sin^2\Phi} = nh, \quad (6b)$$

où  $\mathcal{A} = \sqrt{(2E - vc)(a-b) + (2E - va)(b-c)\sin^2\Phi}$  et  $v$  est le carré du

moment cinétique total. Nous montrerons que les valeurs d'énergie  $E = E_{j,n}$  définies par le système d'équations (6) sont pour chaque valeurs fixées de  $a, c, j, n$  des fonctions différentiables de  $b$  dans l'intervalle:  $a \geq b \geq c$  et que, dans cet intervalle, la dérivée est de signe constant. Cette propriété de la dérivée est une condition suffisante pour que  $E = E(a, b, c, j, n)$  soit dans l'intervalle  $(a, c)$ , une fonction monotone de  $b$ .

Pour obtenir la dérivée mentionnée, nous écrirons l'équation (6) de II sous la forme:

$$\int_0^{\pi/2} \frac{d\Phi [(2E - vc)(a-b) + (2E - va)(b-c) \sin^2 \Phi]}{(a-b) + (b-c) \sin^2 \Phi} - \frac{hn}{4} = 0. \quad (7)$$

Cette équation détermine  $E$  d'une manière implicite. Comme l'expression  $F$  au premier membre dépend entre autres des paramètres  $b$  et  $E$ , on a

$$\frac{dE}{db} = - \frac{\left( \frac{\partial F}{\partial b} \right)}{\left( \frac{\partial F}{\partial E} \right)}, \quad \text{où}$$

$$\frac{\partial F}{\partial E} = \int_0^{\pi/2} \frac{d\Phi}{A} \quad (8a)$$

$$\frac{\partial F}{\partial b} = \int_0^{\pi/2} d\Phi \left[ \frac{(vc - 2E) + (2E - va) \sin^2 \Phi}{2A \{ (a-b) + (b-c) \sin^2 \Phi \}} + \frac{A(\sin^2 \Phi - 1)}{\{ (a-b) + (b-c) \sin^2 \Phi \}^2} \right] \quad (8b)$$

L'intégrale  $\int_0^{\pi/2} \frac{d\Phi}{A}$  est en plus de signe constant dans l'intervalle  $(a, c)$ , parce que la fonction  $A$  est de signe constant entre 0 et  $\frac{\pi}{2}$ . Mais aussi l'intégrande de l'équation (8b) (entre crochets) garde son signe. Car en désignant les composants orthogonaux du vecteur de la rotation par  $\alpha, \beta, \gamma$ , on peut écrire l'inégalité suivante pour le moment cinétique:

$$vc \equiv \frac{\alpha^2}{a^2} c + \frac{\beta^2}{b^2} c + \frac{\gamma^2}{c^2} c \leq \frac{\alpha^2}{a} + \frac{\beta^2}{b} + \frac{\gamma^2}{c} \equiv 2E,$$

d'où

$$2E - vc \geq 0 \quad (9a)$$

On a d'autre part,

$$va \equiv \frac{\alpha^2}{a^2} a + \frac{\beta^2}{b^2} a + \frac{\gamma^2}{c^2} a \geq \frac{\alpha^2}{a} + \frac{\beta^2}{b} + \frac{\gamma^2}{c} \equiv 2E,$$

d'où

$$2E - va \leq 0. \quad (9b)$$

Tous les deux termes de la somme entre crochets sont  $\leq 0$ ; en vertu de l'inégalité (9), l'intégrale de l'équation (8b) ne change pas de signe.

§ 3. Les valeurs propres d'énergie du corps rotatif symétrique

Lorsque  $b=a$ , ou  $b=c$ , alors la fonction  $E = E(a, b, c, j, n)$  peut être exprimée d'une manière explicite. Les formules pour le cas  $b = \begin{cases} a \\ c \end{cases}$ , calculées à la base de la mécanique ondulatoire, sont données dans le traité IV. Les formules se basant sur l'ancienne théorie des quanta sont élaborées par M. C. Széll dans sa note II.

Nous résumons les formules dans le tableau suivant:

La base du calcul	résultat pour les valeurs $ n  \leq j = 0, 1, 2, \dots$		
	en cas $b = a$	en cas $b = c$	
Méca- nique ondu- latoire	$E = \frac{h^2}{8\pi^2} \{aj(j+1) - (a-c)n''^2\}$ <p>où <math>n'' = \frac{j-n+s}{2}</math></p> $s = \begin{cases} 0 & \text{pour } j-n \begin{cases} \text{pair} \\ \text{impair} \end{cases} \\ 1 & \end{cases}$	$E = \frac{h^2}{8\pi^2} \{cj(j+1) + (a-c)n'^2\}$ <p>où <math>n' = \frac{j+n+s}{2}</math></p> $s = \begin{cases} 0 & \text{pour } j+n \begin{cases} \text{pair} \\ \text{impair} \end{cases} \\ 1 & \end{cases}$	a. (10)
Ancienne théorie des quanta	7 $E = \frac{h^2}{8\pi^2} \{aj^2 - (a-c)n^2\}$	$E = \frac{h^2}{8\pi^2} \{cj^2 + (a-c)n^2\}$	b.

§ 4. Une borne supérieure commune pour les valeurs propres d'énergie du corps rotatif symétrique  $b = \begin{cases} a \\ c \end{cases}$ .

Pour estimer le paramètre de la dégénération, nous aurons besoin d'une borne assez précise de  $E$ .

a) Si nous voulons estimer  $e^a$  à l'aide des valeurs propres de la mécanique ondulatoire, alors il faut que nous démontrions que la valeur

$$K \equiv \frac{h^2}{8\pi^2} aj(j+1) \quad (11)$$

est une borne supérieure soit de  $E_{b=c}$ , soit de  $E_{b=a}$ .

Pour le démontrer, remarquons d'abord qu'on a d'après (10a):

$$\frac{8\pi^2}{h^2} E_{b=a} = aj(j+1) - (a-c)n''^2.$$

Le second terme du second membre est négatif ou égal à 0, car  $a-c \geq 0$  et  $n''^2 \geq 0$ . Donc, si l'on omet le second terme, alors la somme augmente:

$$\frac{8\pi^2}{h^2} E_{b=a} \leq aj(j+1). \quad (12)$$

On a d'autre part, par l'équation (10a),

$$\frac{8\pi^2}{h^2} E_{b=c} = cj(j+1) + (a-c)n'^2 \quad (13)$$

où  $n' = \frac{j+n+s}{2}$  et  $s = \begin{cases} 0 \\ 1 \end{cases}$ . Nous démontrons tout d'abord que  $|n'| \leq j$ . En effet il vient de l'équation précédente déterminant

$n'$ , que

$$|n'| \leq \left| \frac{i+s}{2} \right| + \left| \frac{n}{2} \right|$$

et comme on a, pour les valeurs possibles de  $j$ :  $\left| \frac{i+s}{2} \right| = \frac{j+s}{2}$ , et

$$\left| \frac{n}{2} \right| \leq \frac{j}{2}, \text{ il en résulte que}$$

$$|n'| \leq \frac{j+s}{2} + \frac{j}{2} = j + \frac{s}{2} \leq j + \frac{1}{2}.$$

Comme  $|n'|$  et aussi  $j$  sont des nombres entiers non négatifs, on a de plus

$$|n'| \leq j.$$

Nous ne diminuons pas le second membre de l'équation (13), si nous écrivons  $(a-c)j^2$  au lieu de  $(a-c)n'^2$ , donc

$$\frac{8\pi^2}{h^2} E_{b=c} \leq cj(j+1) + (a-c)j^2 \leq cj(j+1) + (a-c)j(j+1) \equiv aj(j+1). \quad (14)$$

Les inégalités (12) et (14) vérifient notre proposition.

b) Pour estimer  $e^a$  d'après les valeurs d'énergie fournies par l'ancienne théorie des quanta, nous allons montrer que la quantité  $K$  donnée par l'équation (11) est aussi une borne supérieure de  $E_{b=c}$  et  $E_{b=a}$ .

Comme  $(a-c)n^2 \geq 0$ , nous pouvons écrire par l'équation (10b):

$$\frac{8\pi^2}{h^2} E_{b=a} \equiv aj^2 - (a-c)n^2 \leq aj^2 \leq aj(j+1) \quad (15)$$

et, d'une manière analogue (où aussi que  $n^2 \leq j^2$ ):

$$\frac{8\pi^2}{h^2} E_{b=c} \equiv cj^2 + (a-c)n^2 \leq cj^2 + (a-c)j^2 = aj^2 \leq aj(j+1). \quad (16)$$

Les inégalités (15) et (16) vérifient notre proposition.

c) Il s'ensuit de ces résultats et du théorème mentionné dans le § 2., que l'ancienne théorie des quanta et la mécanique ondulatoire fournissent la même inégalité:

$$E_{jn} \leq \frac{h^2}{8\pi^2} aj(j+1). \quad (17)$$

### § 5. Le poids statistique dans l'espace des phases des molécules asymétriques

Pour obtenir la somme des phases, nous avons à faire l'addition suivant le nombre quantique  $j$ . Mais ce nombre seul ne définit pas l'énergie, parce qu'au même nombre quantique  $j$  appartiennent plusieurs valeurs propres d'énergie. Dans un tel cas, nous additionnons les termes de la somme en tenant compte de leurs multiplicités, notamment de leurs poids statistiques.

a) Dans la mécanique ondulatoire, c'est le nombre quantique  $j$  qui détermine le moment cinétique. Alors  $j$  caractérise un sous-espace des phases, c'est-à-dire une partie des phases. Dans cette théorie, le poids statistique donne combien de valeurs du nombre quantique  $n$  appartiennent à la partie de l'espace des phases, qui définit le nombre quantique  $j$ .



Selon la note IV on a  $|n| \leq j \leq 0$ , donc à chaque valeur de  $n$  correspondent  $2j+1$  valeurs différentes de  $j$ . Par conséquent, le poids statistique est égal  $2j+1$ , aussi dans l'espace des phases des molécules asymétriques.

b) Dans l'ancienne théorie des quanta,  $j$  caractérise la surface de quelque partie de l'espace des phases, mais non la partie même. Pour cela on a l'habitude de définir dans l'ancienne théorie des quanta le poids statistique d'une manière différente. Le poids statistique appartenant à  $j$  donne la probabilité thermodynamique, pour qu'une molécule se trouve dans la partie de l'espace des phases limitée par les hypersurfaces correspondant à  $j$  et  $j+1$ . Le volume de cette partie de l'espace des phases soit désigné par  $G_{jn}$ . Dans la partie de l'espace des phases déterminée par  $j=0$ , le poids statistique est égal à  $+1$ . La probabilité thermodynamique pour qu'une molécule se trouve dans le volume  $G_j$ , est égal à  $G_{jn}/G_{0n}$ . En cas de rotation d'une molécule asymétrique autour du centre de gravité, il y a deux degrés de liberté cohérents. En posant dans l'équation (6)  $g_n$  et  $g_j$  au lieu de  $g$  et  $g'$ , nous obtenons:

$$G_{jn} = g_n g_{j+1}^2 - g_n g_j^2 = g_n (g_{j+1}^2 - g_j^2)$$

et

$$G_{0n} = g_n.$$

D'après ce qui précède, le poids statistique appartenant à  $j$  est égal à

$$A_{jn} \equiv G_{jn}/G_{0n} = g_{j+1}^2 - g_j^2.$$

D'après l'équation (6), nous avons en même temps

$$g_n = nh$$

et

$$g_j = (jh)^2.$$

Nous en déduisons par des calculs élémentaires que

$$A_{jn} = 2j + 1.$$

c) Malgré que l'ancienne théorie des quanta et la mécanique ondulatoire définissent le poids statistique  $A_{jn}$  en manières différentes, les deux définitions conduisent donc au même résultat:  $A_{jn} = 2j + 1$ .

§ 6. La démonstration de l'inégalité  $e^\alpha \gg 2$  pour des gaz à molécules asymétrique

Pour démontrer l'inégalité (5), nous allons donner pour  $\Psi$  une borne inférieure  $\Phi$  suffisamment précise. Il sera suffisant de démontrer l'inégalité  $\Phi \gg 2$  au lieu de celle (5).

Nous pouvons obtenir une telle borne inférieure soit à la base de la mécanique ondulatoire, soit à la base de l'ancienne théorie des quanta. Envisageons l'expression  $\Psi$  dans l'inégalité (5). Selon l'équation (4) de II, nous avons en cas des gaz des molécules asymétriques, en substituant ici la valeur du poids statistique déterminée par § 5.

$$A_{jn} = (2j + 1) \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{E_1} \mathcal{E}_1.$$

À l'analogie de l'équation (16) de II, nous obtenons, aussi pour

les gaz des molécules asymétriques,

$$\bar{\psi} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{N h^3} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \sum_{j=|n|}^{\infty} (2j+1) e^{-\frac{E_{jn}}{kT}}. \quad (18)$$

À cause de l'inégalité (17), nous ne pouvons que diminuer  $\bar{\psi}$  si nous substituons dans l'équation (18) au lieu de  $E_{jn}$  la valeur  $K$  donnée par la formule (11):

$$\bar{\psi} \geq \Phi \equiv \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{N h^3} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \sum_{j=|n|}^{\infty} (2j+1) e^{-\frac{h^2 a j(j+1)}{8\pi^2 kT}}. \quad (19)$$

Introduisons la notation suivante:

$$\sigma \equiv \frac{h^2 a}{8\pi^2 kT}. \quad (20)$$

Pour les valeurs possibles du moment d'inertie, resp. de la température, nous avons:

$$0 < \sigma < 1$$

Or M. C. Széll a calculé dans II la somme  $\Phi$  du second membre de l'inégalité (19) à l'aide de la formule de sommation d'Euler. Nous écrivons  $\sigma$  et 0 à la place des quantités  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  de II; nous obtenons par le même calcul:

$$\Phi \approx \frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{N h^3} \left\{ \frac{(2-\sigma)\sqrt{\pi}}{2\sigma\sqrt{\sigma}} - \frac{1}{\sigma} \right\}. \quad (21)$$

M. C. Széll a démontré que cette valeur est plus grande que 2 même pour un gaz de molécules à la grandeur de l'hydrogène et même à la température critique de l'hydrogène. ( $\Phi > 2$ .)

### Résumé.

Dans cette note, j'ai étendu les résultats statistiques de M. C. Széll, concernant les gaz à plusieurs atomes et à molécules symétriques, aux gaz à molécules *asymétriques*. Dans ce cas le calcul numérique du paramètre de dégénération caractérisant la statistique appliquée présente des difficultés. Mais j'ai pu obtenir pour le paramètre de dégénération des gaz à molécules asymétriques, une borne inférieure. En possession de cette borne inférieure, j'ai pu parvenir aux résultats suivants:

Si dans le gaz à plusieurs atomes et à molécules asymétriques, la dégénération de Fermi-Dirac, ou celle de Bose-Einstein se présente lors de la translation du centre de gravité, alors elle se présente également lors de la rotation. Mais, ni la dégénération du type de Fermi-Dirac, ni celle de Bose-Einstein, ne peut se présenter dans les gaz à molécules asymétriques, quelque basse soit la température, ou les valeurs des poids moléculaires et cela des températures critiques, ni lors d'une translation, ni d'une rotation des molécules.

Ce travail est un résumé de ma thèse élaborée dans l'Institut de Physique théorique de l'Université de Szeged. Je veux exprimer mes sincères remerciements au directeur de cet institut, M. le professeur Coloman Széll, qui a attiré mon attention à ces problèmes et qui m'a beaucoup aidé par ses conseil au cours de leur solution.

### Références:

1. C. Széll: *Mateni. Term.-tud. Ért.* (1933) 241. — *Z. Phys.* 86. (1933) 810.  
— Nous citerons ce mémoire par le signe II. Le signe I. indiquera ici, tout comme dans le mémoire II, le traité de M. Széll sur la statistique des gaz à deux atomes. (*Matem. Term.-tud. Ért.* 50. (1933) 331. — *Z. Phys.* 84. (1933) 112.)
2. H. Sponer: *Molekülspektren*, Bd. I., Tab. 15., Springer (Berlin, 1935).
3. M. Planck: *Berl. Berichte*, 1918., S. 1166. Nous désignerons ce traité par III.
4. H. A. Kramers et G. P. Ittmann: *Z. Phys.* 53. (1929) 553. Nous le désignerons par IV.
5. F. Reiche: *Phys. Z.* 19. (1918) 394.
6. M. Planck: *Ann. Physik.* 50. (1916), 385.
7. Ce résultat s'obtient d'une manière analogue à celle dont M. Széll a calculé (dans II) la formule correspondante dans le cas  $b = c$ .

### Revue bibliographique

P. Comparat — F. Ecochard — L. Lafoucrière — J. Thibaud, *Uranium 235 et Plutonium 239*. Publications de l'Institut de Physique Atomique de l'Université de Lyon, 109 pages, Paris, Gauthiers-Villars, 1948.

Plusieurs collaborateurs scientifiques de l'Institut de Physique Atomique de l'Université de Lyon ont organisé dans le courant de l'année 1946 un cycle de conférences consacrées à la constitution de la matière et à la structure du noyau atomique. Leur but était de faire connaître aux ingénieurs les ressources nouvelles que l'énergie nucléaire est susceptible d'apporter au pays. Les conférences faites se trouvent réunies dans ce livre qui constitue une initiation à la physique du noyau atomique, destinée plus particulièrement aux ingénieurs.

Le livre se compose de cinq chapitres.

Dans le chapitre I M. T. Comparat traite de la constitution générale de la matière.

Le chapitre II (M. F. Ecochard) fait connaître la matérialisation de l'énergie.

Le chapitre III (M. J. Lafoucrière) étudie la balistique atomique et les projectiles transmutants.

Le chapitre IV (M. P. Comparat) s'occupe du noyau atomique et des neutrons.

Le chapitre V (M. J. Thibaud) analyse l'utilisation énergétique de l'Uranium.

Les appendices font connaître l'effort technique de 1940 à 1946, la séparation de l'isotope 235 à l'état pur, la préparation du plutonium, la bombe atomique, l'aspect économique de l'énergie nucléaire considérée comme source de puissance.

En résumé, les conférences font connaître depuis la base et très clairement les problèmes du noyau atomique. Nous en conseillons la lecture à tous ceux qui s'intéressent aux méthodes et aux résultats de la théorie du noyau atomique.

Coloman Széll.

## INDEX — TARTALOM

	Pag.
<i>Elemér Vinkler</i> und † <i>Kamill Autheried</i> : Versuche zur Oximierung des 3,4-Dimethoxy--Phenyl-Desyl-Sulfids — — — — —	105
<i>P. Ször</i> : The Dependence of the Emission of Gelatineous Dyestuffs on the Ground Concentration — — — — —	107
<i>P. Fröhlich</i> and <i>L. Szalay</i> : The Orientation of Molecules in Gelatineous Dyestuffs as the Cause of Preexcitation — — — — —	111
<i>L. Szalay</i> : The Excitation of Gelatineous Dyestuffs — — — — —	119
<i>Lajos Gombay</i> : Über den lichtelektrischen Effekt der Gelatine-Farbstoffphosphore — — — — —	125
<i>A. Kiss</i> : Zur Lichtabsorption der o-, m- und p- disubstituierten Benzolderivate — — — — —	129
<i>A. Kiss</i> und <i>E. Csetneky</i> : Über die mesomere und induktive Wirkung der Aminogruppe — — — — —	132
<i>Gy. Bácskai</i> : Data about the role of coating films produced in a chemical manner by corrosion of iron and aluminium — — — — —	139
<i>P. Mátrai</i> : Statistique des gaz polyatomiques à molécules asymétriques — — — — —	145